# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 27 JANVIER 1936.

PRÉSIDENCE DE M. JEAN PERRIN.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Secrétaire perpétuel dépose sur le bureau deux volumes intitulés Selecta, Jubilé scientifique de M. Jacques Hadamard, et Jubilé de M. Marcel Brillouin.

GÉOLOGIE. — Les sables granitiques, en relation avec les accidents tecto niques de l'Éocène et avec les limites des étages. Note de M. Henri Douvillé.

En 1872, j'ai présenté à l'Académie (¹) en collaboration avec Potier, une Note Sur le terrain de sables granitiques et d'argile à silex; d'après nos études dans la vallée de la Seine et sur le plateau au Sud, il nous avait paru que ce terrain ne faisait pas partie de la série sédimentaire et qu'il était d'origine éruptive, son arrivée au jour ayant été accompagnée de mouvements violents de l'écorce terrestre; l'éruption ou plutôt, disionsnous, l'injection de ces sables avait succédé immédiatement à l'émersion du Calcaire de Beauce.

Ces sables étaient toujours constitués par un sable quartzeux, cimenté par de l'argile kaolinique, c'est-à-dire par les éléments d'une roche granitique décomposée, ramenés de la profondeur. Cette association de deux éléments aussi différents ne pouvait être que très instable; aussi, dès que la masse était mise en suspension dans des eaux en mouvement, on constatait que les sables se séparaient de l'argile et se déposaient, tandis

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 74, 1872, p. 1262.

que l'argile restait en suspension ou était entraînée; ce mélange ne pouvait donc représenter un dépôt normal.

Peu après, en 1875, Stan. Meunier (1), adoptant cette manière de voir, les considérait comme une alluvion verticale.

Malgré deux excursions, l'une de la Société géologique à Vernon, la seconde organisée par le général Jourdy à Rouen, cette hypothèse n'avait pas été admise par la plupart des géologues qui, avec Dollfus, considéraient ces sables comme représentant un alluvionnement général, en provenance du Plateau Central, tandis que l'argile résultait de la dissolution des calcaires par les agents atmosphériques. On méconnaissait ainsi l'association constante de ces deux éléments, qui ne permettait pas de leur attribuer une origine séparée.

En 1886, de Grossouvre, dans sa description du sidérolithique, et de Launay mettaient bien en évidence l'origine éruptive de ces sables; en 1887 Le Chatelier montrait que les argiles associées (argiles chimiques) étaient différentes des argiles sédimentaires; en 1906 Laville, G. Vogt et Lavezard les étudiaient aux points de vues géologique et chimique. J'avais eu l'occasion moi-même de faire de nouvelles observations (1873, 1875, 1910, 1914); aussi m'a-t-il paru utile de reprendre la question, et de l'étendre à l'ensemble des gisements connus de cette formation, en Normandie, dans le Berry, jusqu'au Plateau Central, et dans la vallée de la Dordogne jusqu'à Royan. On peut se rendre compte ainsi de l'importance de cette formation au point de vue économique, puisque c'est elle qui notamment nous fournit les argiles pures exploitées pour la fabrication de la porcelaine et des fayences fines.

Dans la vallée de la Seine, les sables granitiques sont toujours formés de grains quartzeux de toutes formes et de toutes grosseurs, cimentés par une argile kaolinique. Ils sont constamment accompagnés d'une dissolution intense des calcaires voisins, avec formation d'argile à silex ou d'argile à meulières; on les rencontre en poches dans ces calcaires, ou venant s'épancher à la surface du sol; ils peuvent même former alors, dans les dépressions, des dépôts plus ou moins stratifiés; sur certains points, des végétaux ont du reste été signalés dans ces dépôts d'épanchement.

Dans les argiles à meulières des environs de Paris, on retrouve les sables quartzeux caractéristiques. En Normandie, les argiles chimiques sont très développées dans les argiles à silex et exploitées en nombre de points

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 81, 1875, p. 400.

(Dreux, Breton-sur-Iton, Soligny-la-Trappe, etc.), toujours avec une proportion notable de sable quartzeux. Il faut leur rattacher comme dépôts d'épanchement, les argiles plastiques de Montereau avec des sables blancs à 33,33 pour 100 de grains de quartz; la formation est ici plus ancienne, du début de l'Éocène.

Dans le bassin de la Loire nous trouverons d'abord les sables et argiles de la Sologne, bien stratifiés; c'est le dépôt d'épanchement des sables granitiques parisiens.

Plus au Sud, c'est le terrain sidérolithique si bien décrit par de Grossouvre qui vient se rattacher aux sables granitiques; il est essentiellement constitué par une argile kaolinique, occupant des poches irrégulières, souvent profondes, que les eaux thermales ont creusées dans les calcaires jurassiques; elle est fréquemment imprégnée de silice, et transformée en argilolithe, passant même quelquefois à l'opale. De Launay, examinant ces dépôts en lames minces (Mehun, Buxières d'Aillac), pense qu'ils ont été formés par une arrivée de boues argileuses et siliceuses, apportant de la profondeur les éléments du granite décomposé. Certains de ces dépôts sont assez solides pour fournir des moellons, au Chatelet, à Vicq-Exemplet, comme à Journet, dans les propriétés de l'Académie, où ils ont été étudiés par A. Lacroix; les grains de quartz y ont été brisés et broyés par les mouvements tectoniques qu'ils ont subis.

Les dépôts d'épanchement sont parfois très développés, dans la Brenne par exemple; ils remontent à l'état de lambeaux sur le plateau central et dans la vallée de la Vienne; à Limoges, c'est une masse d'opale verte, ancien dépôt d'une source siliceuse, peut-être l'une de celles qu'ont apporté la silice aux argiles du Berry.

A ces argiles sont associés les minerais de fer en grains, le fer ayant été de même apporté de la profondeur par des sources à l'état de bicarbonate, comme le pensait Brongniart.

Le sidérolithique est surmonté par des meulières à Bithinia Duchasteli et à spongiles, ou par des calcaires lacustres, prolongement du calcaire de Brie; quand il reparaît au Nord, il a changé de nature; ce sont les formations gypseuses et le calcaire de Champigny, avec la faune à Paleotherium, début de l'Oligocène. Le gypse a du reste été signalé dans les argiles sidérolithiques, indiquant peut-être l'existence de sources sulfureuses venant s'ajouter aux sources siliceuses et ferrugineuses.

De Grossouvre indique le prolongement du sidérolithique vers le Sud sur les bords du Plateau Central. Il est particulièrement développé dans la vallée de la Dordogne: c'est d'abord sur le terrain cristallophyllien une grande exploitation de kaolin à Jumilhac (12,74 pour 100 de sable quartzeux); à Excideuil, c'est dans les poches du calcaire jurassique, que j'ai pu encore visiter une exploitation de minerai de fer par puits profonds et par galeries, au milieu d'une masse de sables granitiques.

Plus à l'Ouest, nombreuses sont les exploitations d'argiles chimiques dans les poches des calcaires crétacés (Les Eyzies, Mussidan, etc.); près de Beaumont, c'est une argile blanche fine (24,90 pour 100 de sable quartzeux), tandis que sur le plateau, les sables argileux d'épanchement sont surmontés par le calcaire de Castillon, de l'âge du calcaire de Brie; ils sont ainsi le prolongement de la mollasse du Fronsadais, représentée par des argiles bariolées, dans les sondages du Bordelais. Les gypses y apparaissent avec la faune à *Paleotherium*, comme plus au Nord dans le Bassin parisien.

Sur la rive droite de la Gironde, les sables granitiques reparaissent près de Royan à la pointe de Vallières où ils remplissent une grande poche dans la craie; nous y retrouvons, comme dans le Berry, l'action des sources siliceuses: les fossiles, qui étaient calcaires dans la craie, sont silicifiés dans les argiles de décalcification; de même les couches de l'Éocène, entièrement calcaire à Saint-Palais comme à Blaye, sont entièrement transformées en silex au milieu de la masse des sables granitiques.

Dans la révision que nous venons de faire de tous les gisements de sables granitiques, à Royan et dans la vallée de la Dordogne jusque sur le Plateau Central, de même que dans le Berry, en Normandie et dans le Bassin de la Seine, partout ces sables ont la même composition et présentent la même association de sable quartzeux et d'argile kaolinique.

La facilité avec laquelle ces éléments se séparent lorsqu'ils sont en suspension dans l'eau, ainsi que la nature de l'argile chimique servant de ciment, montrent bien qu'il ne peut être question d'une alluvion. Ce sont bien les éléments du granite profond que nous retrouvons, et, comme nous le disions en 1872, leur remontée ne peut s'expliquer que par des mouvements violents de l'écorce terrestre. Ceux-ci ont en même temps donné naissance à ces nombreuses sources thermales que nous venons de signaler autour du Plateau Central, siliceuses, ferrugineuses, peut-être sulfureuses, pendant le sidérolithique, c'est-à-dire au début de l'Oligocène.

C'est précisément à cette époque que se sont formées les grandes chaînes de montagne, Alpes et Pyrénées. Les plissements et les chevauchements des couches ont rompu l'équilibre toujours instable de l'écorce terrestre. Sa surface s'en est trouvée déformée, en dehors des zones plissées à l'Ouest

et a dû se réajuster, d'où formation de craquelures, de brisures, c'està-dire de failles, qui à l'échelle des mouvements alpins devaient être très considérables. On conçoit qu'elles aient atteint la couche granitique ou gneissique profonde; les eaux de la surface sont arrivées à leur contact, d'où formation des sources thermales.

Mais en même temps sous le poids des blocs disloqués de l'écorce, les éléments des roches granitiques décomposées ont été refoulés jusqu'à la surface. C'est ainsi qu'on peut s'expliquer la formation des sables granitiques et de leurs épanchements.

Ces mouvements tectoniques ont eu leur maximum avec le sidérolithique et la mollasse du Fronsadais, au début de l'Oligocène; mais des mouvements préparatoires sont marqués au début de l'Éocène par les argiles à silex et l'argile plastique de Montereau. Enfin un troisième mouvement au début du Miocène correspond aux sables granitiques de la vallée de la Seine, aux argiles meulières et aux sables de la Sologne.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Teneurs comparatives en soufre et en azote de plantes cultivées sur le même sol. Note de MM. Gabriel Berthand et Lazare Silberstein.

Parmi les éléments biogénétiques utilisés d'ordinaire comme engrais, l'azote est le plus onéreux; il est aussi celui qui favorise le développement des plantes de la manière la plus assurée. Aussi présente-t-il une importance particulière au point de vue agricole.

Mais l'azote n'est pas le seul élément qui rentre dans la construction de la matière végétale. Les plantes sont formées, comme tous les êtres vivants, par l'union, sous des formes diverses, d'un nombre élevé de métalloïdes et de métaux et il existe une telle dépendance physiologique entre ces éléments que l'insuffisance d'un seul doit être considérée comme une cause d'arrêt de la croissance. C'est ce que Liebig avait déjà fait observer à une époque où nos connaissances de la composition chimique des plantes étaient beaucoup moins avancées qu'aujourd'hui (¹). Nous-mêmes avons fourni la preuve expérimentale qu'un abaissement de la proportion de soufre assimilable contenue dans la terre arable entrave d'une manière très importante

<sup>(1)</sup> Die Grundsätze der Agricultur-Chemie, Brunswick, 1855.

l'action des autres facteurs de production de la matière végétale et, notamment, de l'azote (1).

Pour toutes ces raisons, nous n'avons pas manqué, dans les recherches que nous poursuivons sur la composition élémentaire comparative des plantes cultivées, de déterminer dans quelle mesure des espèces végétales différentes, cultivées sur un même sol, se partagent l'azote de ce milieu nutritif et l'incorporent à leurs tissus.

Les déterminations quantitatives que nous présentons ici ont porté sur les plantes déjà examinées quant au soufre et au phosphore (2). L'azote a été dosé, d'après la méthode de Kjeldahl, sur os,5 de plantes sèches, en utilisant pour l'attaque le mélange suivant :

Acide sulfurique concentré.							 	20cm3
Sulfate de cuivre cristallisé.								og, 25
Sulfate de potassium							 11	<b>5</b> g

et en prolongeant le chauffage à l'ébullition une demi-heure dans un premier essai, une heure dans un deuxième à partir de la décoloration du liquide. Comme les différences entre les deux essais ont été peu importantes, nous avons pris la moyenne comme expression de la valeur cherchée.

Le tableau A résume les résultats obtenus. Les teneurs en azote, rapportées à la matière sèche, y sont rangées par ordre croissant. Le tableau B donne, rangés aussi dans l'ordre croissant, les rapports entre les teneurs en soufre, publiées antérieurement (3), et les teneurs en azote.

Il est remarquable que les teneurs en azote restent comprises entre 2,04 et 5,32 pour 100 du poids de la matière sèche quand on passe d'une extrémité à l'autre de cette série, assez nombreuse et assez variée déjà, d'espèces végétales. C'est une variation de 1 à 2,6 seulement, plus petite que celles relevées dans la même série de plantes pour le phosphore (de 1 à 3,5) et surtout pour le soufre (de 1 à 12,9).

<sup>(1)</sup> GAB. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, Comptes rendus, 195, 1932, p. 1349.

<sup>(2)</sup> GAB. BERTRAND et L. SILBERSTEIN, Comptes rendus, 201, 1935, p. 1449.

<sup>(3)</sup> Ainsi que les noms spécifiques en latin et les teneurs en matières sèches (seconde Note citée).

		TABLEAU A.			
	Nº/0		N 0/0		Nº/0.
ar and the state of	de mat.	Name des states	de mat.		demat
Noms des plantes	sèche.	Noms des plantes.	sèche.	Noms des plantes.	sèche.
Maïs	2,044	Euphorbe révmat	3,528	Poireau	4,508
Blé	2,170	Trèfle violet	3,584	Ortie brûlante	4,640
Cerfeuil	2,212	Pavot	3,612	Betterave	4,774
Orge	2,240	Chicorée.,	3,738	Mâche	4,844
Plantain long	2,310	Trèfle blanc	3,843	Pois chiche	4,886
Moutarde noire	2,702	Tabac rustique	3,850	Radis	4,998
Seigle	2,800	Chou	3,878	Épinard	5,096
Carotte	2,954	Sainfoin	3,948	Pois	5,110
Haricot d'Espagne	3,010	Pissenlit	4,200	Moutarde blanche	5, 145
Trèsse incarnat	3,080	Lentille	4,340	Navet	5,152
Morelle noire	3,500	Soja	4,438	Lupin jaune	5,320
		TABLEAU B.			
	Rapport	TABLEAU B.	Rapport		Rapport
Noms des plantes.	Rapport S/N.	TABLEAU B.  Noms des plantes.	Rapport S/N.	Noms des plantes.	Rapport S/N.
Noms des plantes.	Rapport S/N. 0,052	TABLEAU B.  Noms des plantes. Seigle	Rapport S/N.	Noms des plantes.  Lupin jaune	Rapport S/N. 0,157
Noms des plantes. Soja	Rapport S/N. 0,052 0,056	TABLEAU B.  Noms des plantes. Seigle Euphorbe révmat	Rapport S/N. 0,092 0,095	Noms des plantes.  Lupin jaune  Pavot	Rapport S/N. 0,157 0,183
Noms des plantes. Soja Pois Trèfle violet	Rapport S/N. 0,052 0,056 0,057	TABLEAU B.  Noms des plantes. Seigle Euphorbe révmat Trèfle incarnat	Rapport S/N. 0,092 0,095 0,102	Noms des plantes.  Lupin jaune  Pavot  Poireau	Rapport S/N. 0,157 0,183 0,194
Noms des plantes. Soja	Rapport S/N. 0,052 0,056 0,057 0,060	TABLEAU B.  Noms des plantes. Seigle Euphorbe révmat Trèfle incarnat Mâche	Rapport S/N. 0,092 0,095 0,102 0,105	Noms des plantes.  Lupin jaune  Pavot  Poireau  Carotte	Rapport S/N. 0,157 0,183 0,194 0,213
Noms des plantes.  Soja	Rapport S/N. 0,052 0,056 0,057 0,060 0,060	TABLEAU B.  Noms des plantes.  Seigle	Rapport S/N. 0,092 0,095 0,102 0,105 0,112	Noms des plantes.  Lupin jaune  Pavot  Poireau  Carotte  Radis	Rapport S/N. 0,157 0,183 0,194 0,213 0,235
Noms des plantes.  Soja	Rapport S/N. 0,052 0,056 0,057 0,060 0,060 0,062	TABLEAU B.  Noms des plantes. Seigle	Rapport S/N. 0,092 0,095 0,102 0,105 0,112 0,120	Noms des plantes.  Lupin jaune Pavot Poireau Carotte Radis Tabac rustique	Rapport S/N. 0,157 0,183 0,194 0,213 0,235 0,247
Noms des plantes.  Soja	Rapport S/N. 0,052 0,056 0,057 0,060 0,060 0,062 0,073	Tableau B.  Noms des plantes. Seigle	Rapport S/N. 0,092 0,095 0,102 0,105 0,112 0,120 0,127	Noms des plantes.  Lupin jaune Pavot Poireau Carotte Radis Tabac rustique Moutarde blanche	Rapport S/N. 0,157 0,183 0,194 0,213 0,235
Noms des plantes.  Soja	Rapport S/N. 0,052 0,056 0,057 0,060 0,060 0,062	Tableau B.  Noms des plantes. Seigle Euphorbe révmat Trèfle incarnat Mâche Betterave Blé Orge Ortie brûlante	Rapport S/N. 0,092 0,095 0,102 0,105 0,112 0,120	Noms des plantes.  Lupin jaune Pavot  Poireau  Carotte  Radis  Tabac rustique  Moutarde blanche  Plantain long	Rapport S/N. 0,157 0,183 0,194 0,213 0,235 0,247
Noms des plantes.  Soja	Rapport S/N. 0,052 0,056 0,057 0,060 0,060 0,062 0,073	Tableau B.  Noms des plantes. Seigle	Rapport S/N. 0,092 0,095 0,102 0,105 0,112 0,120 0,127	Noms des plantes.  Lupin jaune Pavot Poireau Carotte Radis Tabac rustique Moutarde blanche Plantain long Navet	Rapport S/N. 0,157 0,183 0,194 0,213 0,235 0,247 0,255
Noms des plantes.  Soja	Rapport S/N. 0,052 0,056 0,057 0,060 0,060 0,062 0,073 0,082	Tableau B.  Noms des plantes. Seigle Euphorbe révmat Trèfle incarnat Mâche Betterave Blé Orge Ortie brûlante	Rapport S/N. 0,092 0,095 0,102 0,105 0,112 0,120 0,127 0,134	Noms des plantes.  Lupin jaune Pavot  Poireau  Carotte  Radis  Tabac rustique  Moutarde blanche  Plantain long	Rapport S/N. 0,157 0,183 0,194 0,213 0,235 0,247 0,255 0,270

L'azote occupe, au point de vue quantitatif, la quatrième place dans la composition des plantes (¹), il vient aussitôt après l'oxygène, le carbone et l'hydrogène et il est, comme eux, presque entièrement engagé dans les matériaux de construction des tissus. Son rôle est essentiellement plastique.

Quant au soufre, il est bien lié pour une partie aux métalloïdes précédents dans les substances protéidiques, mais, sous forme de cystéine, de glutathion, d'autres molécules encore, il intervient aussi au titre de catalyseur dans les réactions cellulaires; on peut donc dire qu'il participe, d'une manière directe ou indirecte, à la synthèse de la matière végétale et, en conséquence, à l'assimilation de l'azote.

<sup>(1)</sup> GAB. BERTRAND et V. GHITESCU, Comptes rendus, 199, 1934, p. 1269.

Le tableau B montre que le rapport des deux métalloïdes varie d'une manière importante avec les espèces végétales et donne une première idée des proportions d'engrais sulfatés qu'il y a lieu de mettre à la disposition des plantes cultivées pour assurer au mieux leur enrichissement en azote et la formation de leurs tissus.

GÉOLOGIE — Le sondage d'Incarville, près de Louviers (Eure). Note (1) de MM. Alexandre Bigot et Raoul Fortin.

Nous avons fait connaître, en 1933, la succession des couches jurassiques traversées, à partir de 302<sup>m</sup>, par le sondage d'Incarville (2).

Jusqu'à cette profondeur, le sondage a été exécuté au trépan. Les échantillons recueillis sont très broyés, réduits à l'état de boue, et ne donnent sur les niveaux qui ont été traversés que des renseignements inutilisables.

Les graviers d'alluvion, avec silex roulés, reposent à la profondeur de 7<sup>m</sup> (cote +11), sur la craie blanche. Celle-ci a été traversée jusqu'à la profondeur de 71<sup>m</sup>.

Le Sénonien inférieur affleure sur la rive gauche de l'Eure au-dessus d'Incarville et le Turonien au Sud de Louviers. Il est impossible de déterminer si la craie du sondage appartient en totalité au Turonien qui a dans la région de Rouen une puissance de  $95^{\rm m}$ .

A partir de 71<sup>m</sup> apparaît la glauconie, absente dans les échantillons des couches supérieures et qui devient de plus en plus abondante jusqu'à la profondeur de 97<sup>m</sup>, 40. Nous fixons le sommet du Cénomanien avec l'apparition de cette glauconie (profondeur 71<sup>m</sup>, cote —53).

Entre 97<sup>m</sup>,40 et 192<sup>m</sup>,50, sur une épaisseur de 95<sup>m</sup>,10, les échantillons recueillis sont inutilisables. Mais, entre 192<sup>m</sup>,50 et 295<sup>m</sup>, on trouve des argiles grises, des graviers, des sables fins, des sables argileux gris. La glauconie est plus ou moins abondante. Cette série appartient à l'Infra-Crétacé, représenté au Havre par des sables fins et des sables ferrugineux, dont les couches du sommet contiennent *Exogyra aquila* et *Acanthoceras Milleti*.

On a rencontré deux niveaux aquifères, le premier à la profondeur de 180<sup>m</sup> environ, c'est-à-dire au-dessus du complexe d'argiles grises et sables qu'on a reconnus à partir de 192<sup>m</sup>,50. Il s'agit vraisemblablement de la nappe de

<sup>(1)</sup> Séance du 23 décembre 1935.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 197, 1933, p. 1078-1081.

la base du Cénomanien. La seconde nappe, à la profondeur de 500<sup>m</sup>, a son gîte dans les sables de Glos. Au début du pompage, l'eau provenant de ce niveau inférieur renfermait une grande quantité de sable jaune, fin.

Les deux nappes sont en charge. La surface piézométrique de la nappe supérieure (180<sup>m</sup>) s'établit à 12<sup>m</sup> au-dessus de la surface du sol (cote + 30). Les deux nappes réunies ont une pression de 7<sup>kg</sup>, 250 à la surface du sol. Le débit des deux nappes réunies a varié entre 250<sup>m²</sup> à l'heure (18 avril 1932) et 270<sup>m³</sup> (4 mai 1932). Le 24 mai, la température de l'eau de la nappe inférieure était de 29°, 5, celle de l'eau des deux nappes réunies de 28°, 5.

La comparaison des épaisseurs des formations jurassiques dans les affleurements du Calvados et dans les sondages d'Incarville et de Ferrière-en-Bray confirme l'acccroissement de ces épaisseurs en s'éloignant de la bordure du Bassin de Paris vers son centre, déjà mis en évidence par M. Pierre Pruvost (1) et M. Paul Lemoine (2).

Eddings In Parl and a /C and a Oal's and	Calvados.	Incarville.	Ferrière-en-Bray.
Epaisseur du Bathonien (Grande Oolite et Fuller's)		122	146,50
Épaisseur du Jurassique moyen (Callovien à Séquanien inclus)		264,90	375
Épaissseur entre la base du Bathonien et le sommet du Séquanien	299	386,90	521,50

La comparaison de l'épaisseur du Lias de Normandie et de l'épaisseur du Lias à Ferrière en Bray est encore plus significative. Cette épaisseur atteint 303<sup>m</sup>,60 à la Ferrière, malgré la lacune du Sinémurien; elle n'est que d'une cinquantaine de mètres en Normandie, où l'ensemble de l'Aaalénien inférieur et du Toarcien, représentés par toutes leurs zones, n'a que 6<sup>m</sup> d'épaisseur.

Malgré ces variations d'épaisseur, les caractères lithologiques des diverses assises demeurent constants ou varient très peu. La puissance des sédiments accumulés dans le centre du Bassin de Paris n'est pas en relation avec une modification de la nature des sédiments, observation sur laquelle MM. P. Pruvost et Paul Lemoine ont aussi appelé l'attention. Cette constance des caractères lithologiques est liée à la subsidence du fond du bassin de sédimentation qui n'a pas comme conséquence un changement des caractères physiques ou biologiques.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 186, 1928, p. 386-388, et Ann. Off. Comb. liquides, 3, 1928, p. 429-457.

<sup>(2)</sup> Livre jubilaire Soc. Géol. Fr., 1, 1930, p. 481-498.

MAGNÉTISME TERRESTE. — Sur l'étude des anomalies magnétiques à Tananarive. Note (1) de M. Charles Poisson.

Deux Communications récentes (2) ont rappelé l'existence, soit dans les roches cristallines du plateau central de Madagascar, soit sur les sommets volcaniques, d'anomalies magnétiques très limitées en étendue, bien que lenr intensité atteigne des valeurs importantes.

Parmi ces variations rapides du champ terrestre il serait intéressant d'étudier d'abord celles qui paraissent dues à la composition des roches superficielles, et de rechercher si elles sont réductibles à une classification simple.

Les procédés habituels de mesures absolues par stations où l'on détermine successivement trois composantes du champ sont trop lentes et trop onéreuses pour cet objet. De plus l'échelle des cartes usuelles, même le 1/100000° est beaucoup trop faible pour une représentation correcte de ces accidents. Les levés autour de l'observatoire de Tananarive ont dû être faits à l'échelle 1/500° et ont exigé un temps considérable. Ce problème de la traduction graphique des résultats pourrait être schématiquement résolu par l'emploi de signes conventionnels, sur lesquels on ne s'étendra pas plus longtemps ici.

La détermination rapide des variations en des points nombreux autour d'une station a paru fort désirable, et l'on est parvenu à l'effectuer dans des conditions acceptables. L'ordre de grandeur de ces variations est en effet l'élément le plus important à connaître, et il est suffisamment sensible pour que des instruments moins délicats que le théodolite ou la boussole d'inclinaison en donnent une valeur suffisamment approchée.

Pour l'étude des variations de la composante verticale on pourrait avec avantage utiliser la balance de Schmidt.

Ayant principalement en vue la déclinaison, dont la connaissance est utile aux prospecteurs et aux topographes, j'ai eu recours à la méthode utilisée naguère au puy de Dôme par Bernard Brunhes. L'instrument est une boussole d'arpenteur, avec visées par lunette et longue aiguille aimantée (10°,5).

Sur le terrain on peut installer en premier lieu cette boussole, et lire

<sup>(1)</sup> Séance du 25 novembre 1935.

<sup>(2)</sup> H. GRUYELLE et CHARLES POISSON. Comptes rendus, 201, 1935, p. 11 et 111.

l'azimut indiqué par l'aiguille pour un ou plusieurs repères éloignés (points naturels ou jalons).

Substituant ensuite le théodolite Chasselon à la boussole, on détermine successivement l'azimut géographique de ces repères par les procédés bien connus des distances zénithales du Soleil, et la déclinaison au point d'observation. Ces opérations fournissent la correction instrumentale de la boussole, et les directions des repères qui serviront lors des déplacements de la boussole d'arpenteur, compte tenu des parallaxes.

Le terrain que nous devions parcourir aux environs de Tananarive est trop accidenté pour que des repères naturels éloignés restent constamment visibles; la même cause rendait pénibles les chaînages destinés aux calculs des parallaxes. Un artifice très simple nous a jusqu'ici donné satisfaction. Pour la première station on choisit un emplacement d'où l'on puisse voir à la fois un repère éloigné et l'ensemble ou la plus grande partie du territoire à parcourir. Le théodolite est alors laissé en station à cet emplacement initial, servant de repère auxiliaire, et c'est par visées réciproques boussole-théodolite qu'on obtient l'azimut et la déclinaison.

L'opération est évidemment plus rapide lorsque deux observateurs travaillent simultanément l'un au théodolite et l'autre à la boussole. Le procédé demeure expéditif tant que les distances sont courtes. Si l'étendue était considérable un opérateur isolé marquerait par un jalon surmonté d'un voyant bien net chacun des emplacements successifs de sa boussole, et les viserait ensuite au théodolite. Chaque station est indépendante et l'on n'a plus à s'occuper de parallaxes : d'où gain de temps et diminution des chances d'erreur.

J'ai pu opérer ainsi sans difficulté sérieuse sur les flancs parfois abrupts d'une colline, le théodolite étant à environ 1000<sup>m</sup> en moyenne des stations faites à la boussole, et sur la colline d'en face.

Reste à déterminer la précision qu'on peut attendre de procédés aussi simplifiés. Le théodolite donne aisément la minute d'angle.

Sur un cercle de 11em de diamètre, l'aiguille de la boussole d'arpenteur examinée à la loupe sous faible grossissement permet d'apprécier le 1/10° de degré; on lit bien entendu les valeurs indiquées par les deux pointes, valeurs qui ne sont pas identiques, mais dont l'écart est généralement constant. Plusieurs pointés successifs sur un même repère fournissent des chiffres dont l'écart entre extrêmes, avec notre instrument, est de 2/10° de degré sexagésimal. Nous pouvons donc espérer l'approximation de 1/4 de degré, acceptable puisque les anomalies sont fortes. La correction instru-

mentale qui est de 0°,6 pour notre boussole, atteignait respectivement 1 et 2 degrés pour d'autres instruments du même genre qui nous ont été soumis pour examen. On n'a pas la ressource de retourner l'aiguille sur son pivot et il ne semble pas utile de changer la polarité de son aimantation.

Quant à la rapidité d'exécution elle dépend en grande partie des trajets à effectuer d'une station à la suivante. Dans les circonstances où nous l'avons employée cette méthode nous a permis d'effectuer 8 à 9 mesures par heure, après détermination astronomique de l'azimut initial. Elle nous a été particulièrement utile pour opérer des cheminements longitudinaux et transversaux sur des roches magnétiques orientées, notamment des dykes granitiques et des bancs de quartzite à magnétite.

Les résultats obtenus feront l'objet d'une Note ultérieure.

#### NOMINATIONS.

Le Bureau représentera l'Académie à la Cérémonie organisée, au mois de février, à la Sorbonne, en l'honneur du Président Masaryk.

## PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes, pour la première ligne M. Louis Pirot réunit l'unanimité de 39 suffrages.

Pour la seconde ligne M. Frédéric Marguet réunit l'unanimité de 34 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne........... M. Louis Pirot.
En seconde ligne................. M. Frédéric Marquet.

# PLIS CACHETÉS.

Les Héritiers de Charles Renard demandent l'ouverture de plis cachetés reçus dans les séances du : 12 août 1878 (enregistré sous

le n° 3233); 8 novembre 1880 (n° 3441); 29 novembre 1880 (n° 3453); 24 mars 1890 (n° 4526); 13 septembre 1897 (n° 5944).

Ces plis, ouverts en séance par M. le Président, contiennent des Mémoires intitulés :

- 1° Description d'un procédé de fabrication de l'hydrogène par la voie sèche, applicable au gonflement des ballons destinés aux usages militaires;
  - 2º Mémoire relatif à une machine motrice pour ballon dirigeable;
  - 3º Avant-projet d'aérostat dirigeable;
  - 4º Ballon dirigeable. Note relative au choix du moteur;
- 5° Compte rendu des dernières expériences exécutées sur les chaudières légères et applications militaires de ces appareils.

Les Héritiers d'Arthur Krebs et de Charles Renard demandent l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 29 novembre 1880 et enregistré sous le n° 3454.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient le Dessin d'un avant-projet de machine motrice pour ballon dirigeable.

(Renvoi de ces divers plis aux Sections de Mécanique et de Chimie.)

#### CORRESPONDANCE.

L'Université de Heidelberg invite l'Académie à se faire représenter à la célébration du 550° anniversaire de sa fondation, du 27 au 30 juin 1936.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Invariants de Laplace et déformation projective des surfaces. Note (1) de M. Marcel Vasseur, présentée par M. Élie Cartan.

1. J'ai calculé (2) les invariants tangentiels de Laplace d'un réseau conjugué en fonction des coefficients  $(E, F, G), (\delta, O, \delta'')$  des deux premières

<sup>(1)</sup> Séance du 20 janvier 1936.

<sup>(2)</sup> VASSEUR, Comptes rendus, 201, 1935, p. 868.

formes fondamentales de la géométrie métrique, on trouve

où les indices u et v indiquent les dérivations par rapport à ces variables; K la courbure totale.

Soient  $\bar{h}$  et  $\bar{k}$  les invariants ponctuels du même réseau, on a

$$(1) \qquad \overline{h} - \overline{k} = \begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix}_{\nu} - \begin{Bmatrix} 12 \\ 1 \end{Bmatrix}_{u}, \qquad \overline{h} - \overline{k} + h - k = -\left(\log \frac{\delta}{\delta^{n}}\right)_{uv},$$

relation entre les invariants ponctuels et tangentiels d'un réseau et les coefficients de la seconde forme fondamentale. Pour un réseau isotherme conjugué le second membre de la deuxième relation (1) est nul; on peut énoncer la proposition:

Si deux des trois propriétés suivantes sont vérifiées, le réseau (u, v) est :  $1^{\circ}$  à invariants ponctuels égaux:  $2^{\circ}$  à invariants tangentiels égaux;  $3^{\circ}$  isotherme conjugué, il en est de même de la troisième.

2. Considérons une surface S projectivement déformable en une surface S'; tout réseau conjugué se conserve quand on passe de S à S', mais en général ses invariants changent. Je me propose de chercher s'il existe un réseau conjugué qui conserve ses invariants quand on passe de S à S'.

Rapportons S à ses asymptotiques  $(u_1, v_1)$ , nous pouvons choisir les coordonnées (x, y, z, t) d'un point de S de manière que l'on ait des équations de la forme

$$x_{u_1u_4} = \beta x_{v_4} + px$$
,  $x_{v_1v_4} = \gamma x_{u_4} + qx$ 

et les analogues pour y, z, t.

Considérons le réseau conjugué déterminé par les équations

$$u = \varphi(u_1, v_1) = \text{const.}, \quad v = \psi(u_1, v_1) = \text{const.}, \quad \varphi_{u_1} \psi_{v_1} + \varphi_{v_1} \psi_{u_1} = 0;$$

l'équation ponctuelle de Laplace de ce réseau est

(2) 
$$4x_{uv} = \left[\frac{\beta\varphi_{v_{1}} - \varphi_{u_{1}u_{1}}}{\varphi_{u_{1}}\psi_{u_{1}}} + \frac{\gamma\varphi_{u_{1}} - \varphi_{v_{1}v_{1}}}{\varphi_{v_{1}}\psi_{v_{1}}}\right]x_{u} + \left[\frac{\beta\psi_{v_{1}} - \psi_{u_{1}u_{1}}}{\varphi_{u_{1}}\psi_{u_{1}}} + \frac{\gamma\psi_{u_{1}} - \psi_{v_{1}v_{2}}}{\varphi_{v_{1}}\psi_{v_{1}}}\right]x_{v} + \left[\frac{p}{\varphi_{u_{1}}\psi_{u_{1}}} + \frac{q}{\varphi_{v_{1}}\psi_{v_{1}}}\right]x,$$

quand on passe de S à S' seuls les coefficients p et q varient et deviennent p' et q', les invariants ponctuels  $\bar{h}$  et  $\bar{k}$  deviennent  $\bar{h}'$  et  $\bar{k}'$ , on a

$$4(\overline{h}-\overline{h}')=4(\overline{k}-\overline{k}')=\frac{p'-p}{\varphi_{u_1}\psi_{u_1}}+\frac{q'-q}{\varphi_{v_1}\psi_{v_1}},$$

ce qui montre que seul le réseau

$$(p'-p) du^2 - (q'-q) dv^2 = 0$$

conserve ses invariants : c'est le réseau R de déformation projective de M. E. Cartan (1) (nous supposons que notre surface est R, non R<sub>0</sub>; dans ce dernier cas aucun réseau ne conserve ses invariants).

3. Étant donné un réseau isotherme conjugué, on peut toujours choisir les paramètres u et v de manière que l'on ait

$$\varphi_{u_4}=\mathbf{1}, \quad \varphi_{\nu_1}=\mathbf{1}, \quad \psi_{u_1}=\mathbf{1}, \quad \psi_{\nu_1}=-\mathbf{1},$$

l'équation (2) se simplifie, ses invariants  $\bar{h}$  et  $\bar{k}$  sont

(3) 
$$\begin{cases} \overline{h} = \frac{1}{4} \left[ \frac{-\beta_{u_i} + \gamma_{u_i} - \beta_{v_i} + \gamma_{v_i}}{2} - \frac{\beta^2 - \gamma^2}{4} + p - q \right], \\ \overline{k} = \frac{1}{4} \left[ \frac{\beta_{u_i} + \gamma_{u_i} - \beta_{v_i} - \gamma_{v_i}}{2} - \frac{\beta^2 - \gamma^2}{4} + p - q \right]. \end{cases}$$

On calcule de même les invariants tangentiels, il suffit de remplacer  $\beta$ ,  $\gamma$ , p, q par  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $p + \beta_{\nu_1}$ ,  $q + \gamma_{\nu_2}$ ,

(4) 
$$\begin{cases} h = \frac{1}{4} \left[ \frac{\beta_{u_1} - \gamma_{u_1} + \beta_{v_2} - \gamma_{v_1}}{2} - \frac{\beta^2 - \gamma^2}{4} + p - q + \beta_{v_2} - \gamma_{u_1} \right], \\ k = \frac{1}{4} \left[ \frac{-\beta_{u_1} - \gamma_{u_1} + \beta_{v_1} + \gamma_{v_2}}{2} - \frac{\beta^2 - \gamma^2}{4} + p - q + \beta_{v_2} - \gamma_{u_1} \right]. \end{cases}$$

Si le réseau en jeu est R, on a  $\beta_{\nu_1} = \gamma_{\mu_1}$  et par suite

$$(5) \overline{h} = k, \quad \overline{k} = h.$$

L'équation tangentielle de Laplace d'un réseau R est équivalente à l'adjointe de l'équation ponctuelle.

4. Réciproquement, supposons qu'une surface S possède un réseau conjugué dont les équations de Laplace ponctuelle et tangentielle soient l'une adjointe de l'autre; les conditions (5) rapprochées de (1) montrent que le réseau est isotherme conjugué; en écrivant ses invariants sous la forme (3) et (4) il vient  $\beta_{i} = \gamma_{u}$ , ce qui caractérise un réseau R.

Cette proposition donne un procédé nouveau pour la recherche des surfaces R et permet de mettre en évidence très simplement de nombreuses propriétés de ces surfaces et des réseaux R.

<sup>(1)</sup> E. Cartan, Annales de l'École Normale supérieure, 37, 1920, p. 259; G. Fubini et E. Crch, Introduction à la géométrie projective dissérentielle, 1931, p. 203.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la méthode de quadrature de Tchebycheff.

Note de M. R. O. Kuzmin, présentée par M. Émile Borel.

J'ai donné (') un théorème sur la distribution des racines du polynome  $p_n(x)$  quand le nombre n croît indéfiniment. Ici  $p_n(x)$  est défini comme la somme des termes avec les exposants non négatifs dans le développement

(1) 
$$\varphi(x) = e^{\frac{n}{2} \int_{-1}^{1} \log(x-t) dt} = x^{n} + A_{1} x^{n-1} + \dots + A_{n} + \frac{A_{n+1}}{x} + \dots,$$

qui est valable pour |x| > 1. On sait que les racines du polynome  $p_n(x)$  jouent un rôle important dans la méthode de Tchebycheff pour évaluer les intégrales définies.

En étudiant la distribution des racines de  $p_n(x)$  pour  $n \to \infty$  on peut obtenir les résultats plus complets. Un point de départ est donné par la formule de ma Noté déjà citée

(2) 
$$p_n(x) = \varphi(x) + \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{1} \frac{e^{\frac{n}{2}\omega(z)}}{z-x} \sin \frac{\pi n}{2} (1-z) dz.$$

Ici on a

$$\omega(z) = \int_{-1}^{1} \log|z-t| dt.$$

Supposons que la variable x est assujettie aux conditions

$$1 \pm x_1 > h;$$
  $|1 + x| + |1 - x| > 2;$   $h = \frac{\log \log n}{\log n};$   $n > n_0.$ 

Avec ces conditions on peut démontrer la formule asymptotique

(3) 
$$\frac{1}{\pi} \int_{-1}^{1} \frac{e^{\frac{n}{2}\omega(z)}}{z-x} \sin\frac{\pi n}{2} (1-z) dz = \frac{2\left(\frac{2}{e}\right)}{n \log^{2} n} \left[\frac{1}{1-x} + \frac{(-1)^{n}}{1+\alpha} + O\left(\frac{\log\log n}{\log n}\right)\right].$$

Pour obtenir cette formule il suffit d'appliquer une des méthodes de Laplace, convenablement modifiée.

Il suit immédiatement des formules (2) et (3) que

$$(4) p_n(x) = \varphi(x) + \frac{2\left(\frac{2}{e}\right)^n}{n\log^2 n} \left[\frac{1}{1-x} + \frac{(-1)^n}{1-x}\right] + \frac{\left(\frac{2}{e}\right)^n}{n\log^2 n} O\left(\frac{\log\log n}{\log n}\right).$$

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 201, 1935, p. 1094.

On peut démontrer que l'égalité (4) subsiste encore avec la condition

$$|1 \pm x| > h;$$
  $|1 + |x| + |1 + |x| = 2;$   $h = \frac{\log \log n}{\log n};$   $n > n_0.$ 

En tenant compte de l'égalité évidente

$$|\varphi(x)| = e^{\frac{n}{2}\omega(x)},$$

on peut démontrer de (4) que, dans la supposition

$$\omega(x) > \omega(1+h),$$

on a la formule

(5) 
$$p_n(x) = \varphi(x) \left[ 1 + \theta(x, n) \right]; \quad |\theta(x, n)| < 1; \quad n > n_0.$$

Remarquons encore que sur la courbe  $\omega(x) = \omega(1-n)$ , on a

(6) 
$$p_n(x) = \frac{2\left(\frac{2}{e}\right)^n}{n\log^2 n} \left[ \frac{1}{1-x} + \frac{(-1)^n}{1+x} \right] [1 + \theta_1(x,n)]; \quad |\theta_1(x,n)| < 1; \quad n < n_0.$$

Il suit de (5) et (6) que toutes les racines du polynome  $p_n(x)$  pour  $n > n_0$  sont situées dans le domaine entre les courbes  $\omega(x) = \omega(1-n)$  et  $\omega(x) = \omega(1+n)$  si le nombre n est pair. Quand le nombre n est impair l'équation  $p_n(x) = 0$  a une racine exceptionnelle x = 0 qui n'est pas située comme les autres dans le domaine indiqué.

Il faut remarquer que pour n assez grand le domaine

$$\omega(\mathbf{1}-n) < \omega(x) < \omega(\mathbf{1}+n)$$

a la forme d'une bande étroite avec largeur maximale qui tend vers zéro avec  $n \to \infty$ .

On peut dire que la distribution des racines du polynome  $p_n(x)$  pour  $n \to \infty$  la courbe  $\omega(x) = \omega(1)$  a presque le même rôle que la circonférence |x| = 1 pour les racines de l'équation binome  $x^n - 1 = 0$ .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une propriété extrémale de l'intégrale d'une fonction périodique. Note (1) de M. J. FAVARD, présentée par M. Gaston Julia.

M. H. Bohr (2) à obtenu le résultat suivant :

Soit p(x) un polynome trigonométrique presque périodique réel sans terme

<sup>(1)</sup> Séance du 20 janvier 1936.

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 1276; Prace Mat. Fiz., 43, 1935, p. 273-288.

constant

$$P(x) = \sum_{k=1}^{N} (A_k \cos A_k x + B_k \sin A_k x);$$

$$A_k > 0; \quad \min_{k=1,\dots,N} A_k = A; \quad \overline{\text{borne}}_{-x < x < +x} |p(x)| = M$$

et soit

$$P(x) = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{\Lambda_k} (\Lambda_k \sin \Lambda_k \dot{x} - B_k \cos \Lambda_k x)^{-1}$$

l'intégrale de p(x) qui, comme p(x), n'a pas de terme constant, alors on a

$$|P(x)| \leq \frac{\pi}{2} \frac{M}{\Lambda}.$$

La démonstration de M. Bohr utilisant la théorie des fonctions analytiques, nous nous proposons de donner ici une démonstration réelle.

Soit f(x) une fonction continue de période  $2\pi$ , telle que

$$|f(x)| \le M$$
,  $\int_{-\pi}^{+\pi} f(x) dx = 0$ ,  $\int_{-\pi}^{+\pi} f(x) \begin{cases} \cos kx \\ \sin kx \end{cases} dx = 0$   
 $(k = 1, 2, ..., n - 1)$ ,

alors la primitive F(x) de f(x), et à valeur moyenne nulle elle aussi, satisfait à l'inégalité

(2) 
$$|\mathbf{F}(x)| \leq \frac{\pi}{2} \frac{\mathbf{M}}{n}.$$

Quelles que soient les constantes A, cette primitive est égale à

$$F(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} f(x + t - \pi) \left[ t - \sum_{k=1}^{n-1} A_k \sin kt \right] dt,$$

d'où

$$|\mathbf{F}(x)| \leq \frac{\mathbf{M}}{\pi} \int_{0}^{\pi} \left| t - \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{A}_{k} \sin kt \right| dt.$$

On est alors conduit à chercher le minimum de l'intégrale qui figure au second membre de l'inégalité précédente. Posons

$$\varphi(t) = t - \sum_{i=1}^{n-1} A_k \sin kt,$$

où les constantes A, ont été choisies de façon que

$$\varphi\left(h\frac{\pi}{n}\right) = 0 \qquad (h = 1, 2, \ldots, n-1).$$

On a de plus  $\varphi(0) = 0$  et  $\varphi(t)$  s'annule en changeant de signe pour les valeurs  $h\pi/n(1 < h < n)$ ; et l'on a alors

$$\frac{1}{\pi} \int_{0}^{\pi} \left| \varphi(t) \right| dt = \left| \sum_{h=0}^{n-1} (-1)^{h} \int_{h^{\frac{\pi}{n}}}^{(h+1)^{\frac{\pi}{n}}} \varphi(t) dt \right|.$$

Un calcul simple donne ensuite l'inégalité (2) car

$$\sum_{h=0}^{n-1} (-1)^h \int_{h^{\frac{\pi}{n}}}^{h-1} \frac{\pi}{n} \sin kt \, dt = 0 \qquad (k=1, 2, \dots, n-1).$$

Quelles que soient les constantes a et 3, on a, de plus, l'inégalité suivante :

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \left| t - \frac{\alpha_0}{2} - \sum_{k=1}^{n-1} (\alpha_k \cos kt + \beta_k \sin kt) \right| dt \ge \frac{\pi}{2n},$$

car l'inégalité (2) est la meilleure possible comme on le voit facilement. Par similitude nous obtenons le théorème que voici :

Soit f(x) une fonction périodique continue, à valeur moyenne nulle, dont le module ne dépasse pas M et dont le développement en série de Fourier commênce par des termes en  $\cos \Lambda x$  et  $\sin \Lambda x$ , alors la primitive F(x) de f(x), à valeur moyenne nulle elle aussi, satisfait à l'inégalité

(3) 
$$F(x) \leq \frac{\pi}{2} \frac{M}{\Lambda}.$$

Pour obtenir l'inégalité (1), il suffit de considérer deux suites de polynomes trigonométriques périodiques telles que

$$p_{\mathrm{v}}(x) = \sum_{k=1}^{N} (\mathrm{A}_k \cos \mathrm{A}_k^{(\mathrm{v})} x + \mathrm{B}_k \sin \mathrm{A}_k^{(\mathrm{v})} x), 
onumber \ \mathbf{P}_{\mathrm{v}}(x) = \sum_{k=1}^{N} \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{A}_k^{(\mathrm{v})}} (\mathrm{A}_k \sin \mathrm{A}_k^{(\mathrm{v})} x - \mathrm{B}_k \cos \mathrm{A}_k^{(\mathrm{v})} x).$$

avec

$$\lim_{N \to \infty} \Lambda_k^{(\vee)} = \Lambda_k \qquad (k = 1, 2, \dots, N).$$

On a évidemment, uniformément dans tout intervalle fini,

$$\lim_{\gamma \to \infty} p_{\gamma}(x) = p(x); \qquad \lim_{\gamma \to \infty} P_{\gamma}(x) = P(x);$$

or, comme p(x) et P(x) sont presque périodiques, ces polynomes passent aussi près qu'on le veut de leurs bornes inférieures et supérieures dans un intervalle fini suffisamment grand; l'inégalité (1) s'obtient donc à partir de (3) par un passage à la limite.

Remarquons encore que, par la méthode employée ici, on peut apporter des précisions aux inégalités établies par M. S. Bernstein ('), la plus simple de ces inégalités se réduisant à (2) avec n=1.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Problèmes de représentation conforme de Helmholtz; existence des solutions des problèmes du sillage et de la proue en fluide parfait limité par des parois planes. Note de M. Julien Kraytchenko, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons d'étendre au cas des fluides limités par une ou deux parois planes la discussion des problèmes du sillage et de la proue que M. J. Leray ( $^2$ ) a faite récemment en supposant le fluide illimité. Nous ferons les mêmes hypothèses sur la nature de l'obstacle; en particulier l'angle de l'obstacle avec les parois sera compris entre zéro et  $\pi$ .

Dans cette Note nous nous occuperons seulement des théorèmes d'existence (3). Les équations fonctionnelles du problème ont été obtenues par M. Henri Villat (4); on peut leur appliquer les méthodes de MM. J. Leray et J. Schauder (5). La seule difficulté nouvelle qui apparaisse dans la démonstration des théorèmes d'existence est la majoration du paramètre q des fonctions elliptiques, introduites par M. Villat. Cette limitation s'obtient par un calcul imité de Grötzsch (comme l'est le lemme du paragraphe 49 du Mémoire cité de Leray). Représentons conformément le

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 1900.

<sup>(2)</sup> Commentarii Mathemaci Helvetici, 8, 1935, 2º fascicule, p. 149.

<sup>(4)</sup> Signalons que M. A. Weinstein avait obtenu dès 1926 un théorème d'existence pour le problème du jet symétrique (ce problème équivaut à celui du sillage symétrique dans un canal). Pour la bibliographie de ce problème, voir Leray-Weinstein, Comptes rendus, 198, 1934, p. 430.

<sup>(4)</sup> Journal de Mathématiques, 6° série, 7, 1911, p. 353.

<sup>(\*)</sup> Annales de l'École Normale supérieure, 3° série, 51, 1934, p. 45.

domaine  $\alpha$  du fluide en mouvement sur un rectangle R du plan d'une variable complexe auxiliaire F = G + iH, de manière qu'aux lignes libres correspondent deux côtés opposés de R, les deux autres côtés correspondant respectivement aux parois et à l'obstacle. Les côtés de R, images des lignes libres, seront parallèles à l'axe des H et auront pour longueur  $\log \pi/q$ ; la longueur des deux autres côtés sera  $\pi$ .

D'autre part, projettons stéréographiquement le domaine  $\mathfrak A$  sur une sphère  $\Sigma$ ; appelons  $\sigma$  l'aire de la projection de  $\mathfrak A$ ,  $\Lambda$  la plus courte distance sur  $\Sigma$  de la projection de l'obstacle à celle des parois. Désignons par M le module de la correspondance conforme qui existe entre R et  $\sigma$ ; nous avons

$$\Lambda^2 \leq \left[ \int_0^{\log \frac{1}{q}} \mathbf{M} \ d\mathbf{H} \right]^2 \leq \log \frac{1}{q} \int_0^{\log \frac{1}{q}} \mathbf{M}^2 \ d\mathbf{H} \leq \frac{1}{\pi} \log \frac{1}{q} \int_0^{\pi} \int_0^{\log \frac{1}{q}} \mathbf{M}^2 \ d\mathbf{G} \ d\mathbf{H} = \frac{\sigma}{\pi} \log \frac{1}{q},$$

d'où

$$\log \frac{1}{q} \ge \pi \frac{\Lambda^2}{\sigma}.$$

Considérons alors celle des deux parois dont la distance d à l'obstacle est la plus petite; soit  $\mathcal{O}$  le rayon de la plus petite circonférence centrée sur un point de cette paroi et contenant l'obstacle. La sphère  $\Sigma$  admettra le cercle ainsi défini pour grand cercle. Un calcul élémentaire donne

$$\Lambda > \frac{d}{\sqrt{5}}, \qquad \sigma \leq 2\pi \mathcal{O}^2,$$

d'où, en portant dans (1) une majorante de q inférieure à l'unité,

$$q < e^{-\frac{1}{10} \frac{d^2}{Q^2}}$$
.

Les problèmes du sillage et celui de la proue possèdent donc chacun au moins une solution.

Compléments. — Les solutions dont nous avons démontré l'existence varient continûment lorsque l'une ou les deux parois à la fois s'éloignent indéfiniment de l'obstacle. Il reste à préciser la manière dont se comportent ces solutions lorsque les parois se rapprochent indéfiniment vers l'obstacle.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur les systèmes de fonctions orthogonales d'une variable complexe. Note (1) de M. Alexandre Ghika.

Nous avons donné (²) certains résultats concernant les fonctions d'une variable complexe orthogonales le long d'un contour analytique fermé simple. Le but de cette Note est de montrer, qu'en modifiant légèrement les définitions données, une partie de ces résultats sont encore valables pour des contours seulement rectifiables.

Considérons un domaine ouvert D, situé à distance finie, multiplement connexe (d'ordre fini), limité par des contours rectifiables fermés simples  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ , ...,  $C_n$  ( $C_0$  désignant le contour entourant tous les autres). Soient C le contour total et D' le domaine complémentaire par rapport au plan du domaine fermé D.

Appelons  $\Omega(C)$  l'ensemble de toutes les fonctions f:

1° définies le long de C et de carré de module sommable (au sens de M. Lebesgue);

2° vérifiant la condition

$$\int_{C} \frac{f(z)}{z-x} dz = 0 \quad \text{pour} \quad x \text{ dans D'};$$

3° définies dans D par l'équation

$$f(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathbb{C}} \frac{f(z)}{z - x} dz.$$

Appelons aussi  $\Omega'(C)$  l'ensemble de toutes les fonctions f, ayant même définition que le précédent, sauf qu'on a remplacé D par D' et réciproquement.

Ces fonctions sont définies d'une façon unique à un ensemble de points de C de mesure nulle près.

Soient  $\alpha_0$  un point intérieur à D,  $\alpha_1$  un point intérieur au contour  $C_1, \ldots$ , et ensin  $\alpha_n$  un point intérieur au contour  $C_n$ .

En orthogonalisant et normalisant les n+1 suites

$$[(z-\alpha_0)^m], \quad \left[\frac{1}{(z-\alpha_1)^{m+1}}\right], \quad \cdots, \quad \left[\frac{1}{(z-\alpha_n)^{m+1}}\right] \quad (m=0,1,2,\ldots)$$

<sup>(1)</sup> Séance du 23 décembre 1935.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 186, 1928, p. 1808.

le long de C (en les mettant sous la forme d'une suite simple), on obtient un système de fonctions orthogonales et normales  $[\varphi_n(z)]$ , c'est-à-dire vérifiant les conditions.

$$\int_{\mathbb{C}} \varphi_n(z) \, \overline{\varphi_m(z)} \, ds = \left\{ \begin{array}{cc} 1 & (n=m), \\ 0 \cdot (n \neq m), \end{array} \right.$$

où ds = |dz| et  $\overline{\varphi_m(z)}$  désigne la quantité imaginaire conjuguée de  $\varphi_m(z)$ . Les conditions nécessaires et suffisantes pour qu'une fonction f(z), définie le long de C et de carré de module sommable, appartienne à  $\Omega(C)$ , sont

$$\int_{C} f(z) \varphi_{n}(z) dz = 0 \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

En orthogonalisant et normalisant la suite double

$$\left[\varphi_n(z); \frac{1}{(z-\alpha_0)^{n+1}}\right] \qquad (n=0, 1, 2, \ldots)$$

le long de C à l'aide des équations

$$\psi_n(z) \sim \sum_{l=0}^{+\infty} \psi_{nl} \varphi_l(z) + P_n(z),$$

 $\{P_n(z) \text{ étant une combinaison linéaire des } n \text{ premiers termes de la suite } [1/(z-\alpha_0)^{n-1})]\},$ 

$$\int_{C} \varphi_{n}(z) \overline{\psi_{m}(z)} ds = 0,$$

$$\int_{C} \psi_{n}(z) \overline{\psi_{m}(z)} ds = \begin{cases} 1 & (n = m), \\ 0 & (n = m), \end{cases}$$

on obtient un système double de fonctions orthogonales et normales le long de  $C [\varphi_n(z); \psi_n(z)]$  qui est *complet* par rapport aux fonctions définies le long de C et de carré de module sommable.

Nous avons démontré que le tableau [ain], où

$$a_{in} = \int_{C} \varphi_{i}(z) P_{n}(z) dz;$$

donne naissance à une substitution linéaire qui admet une inverse. Il résulte que

$$\overline{\psi_n(z)}\frac{ds}{dz} \sim \sum_{i=1}^{\infty} \overline{a}_{in} \, \varphi_i(z)$$

et par conséquent que le système double de fonctions  $\left[\varphi_n(z); \overline{\varphi_n(z)} \, ds/dz\right]$  orthogonales et normales le long de C est aussi-complet.

On déduit aussi, ce qui est plus important, que toute fonction f de  $\Omega(D)$  est de la forme

$$f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} \varphi_n(x) \int_{\mathbb{C}} f(z) \, \overline{\varphi_n(z)} \, ds,$$

la série du second membre convergeant en moyenne du deuxième ordre le long de C et absolument et uni formément dans tout domaine complètement intérieur à D.

En considérant les n+1 suites  $[1/(z-\alpha_0)^{m+1}]$ ,  $[(z-\alpha_1)^m]$ , ...,  $[(z-\alpha_n)^m]$  (m=0, 1, 2, ...) et en les orthogonalisant et normalisant comme les précédentes, on obtient un système double de fonctions orthogonales et normales le long de  $C[\varphi_n(z); \sigma_n(z)]$  où  $\sigma_n(z)$  est de la forme

$$\sigma_n(z) \sim \sum_{i=0}^{+\infty} \sigma_{ni} \rho_i(z) + Q_n(z)$$

 $\{Q_n(z) \text{ étant une combinaison linéaire des } n \text{ premiers termes de la suite } [(z-\alpha_0)^n]\}$  qui est *complet*.

On démontre de la même façon que toute fonction f de  $\Omega'(\mathbb{C})$  est de la forme

$$f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} \rho_n(x) \int_{\mathbb{C}} f(z) \overline{\rho_n(z)} \, ds,$$

la série du second membre convergeant en moyenne du deuxième ordre le long de C et absolument et uni formément dans tout domaine complètement intérieur à D'.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Extension d'un théorème de M. Valiron (1) sur les directions de Borel. Note de M. Armand Rauch, présentée par M. Émile Borel.

A. Soient f(z), g(z) deux fonctions entières, si f(z) est d'ordre réel moyen  $\lambda$  dans la direction D (2) et g(z) d'ordre  $< \lambda$  dans la même direction

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 192, 1931, p. 269-271.

<sup>(2)</sup> Ann. di Math., 9, 1931, p. 273-285.

tion, l'ordre des zéros de f-g dans cette direction est  $\lambda$  pour presque tous les g(z).

D'une façon plus précise :

B. Soient f(z), P(z), Q(z) trois formules entières telles que

$$\int_{1}^{\infty} \log \frac{1}{|P(z) - Q(z)|} \frac{dr}{r^{\lambda + 1}} \qquad (z = re^{i\theta}, \quad \theta = \arg D)$$

converge; si f est d'ordre réel moyen  $\lambda > 0$  et de divergence dans la direction D, si P et Q sont d'ordre apparent  $\lambda$  et de convergence dans la même direction, l'ordre des zéros de (f-P)(f-Q) dans cette direction est  $\lambda$  et de divergence.

On appliquera un résultat de ma Thèse (1), qui dans le cas présent devient

$$\begin{split} n\Big(\frac{r}{20};f = a\Big) & \leq \operatorname{const.} \left[ n(r;f = P) + n(r;f = Q) + \log \frac{1}{d} + 1 \right. \\ & + \frac{1}{r^2} \int\!\int_{\|z\| \leq r} \log \left( \|P\|_{+ 1} Q_{\perp} + \frac{1}{\|P - Q_{\perp}\|} \right) d\sigma \right]. \end{split}$$

sauf pour des valeurs a dont la distance sphérique a une valeur exceptionnelle possible est < d < 1/2.

On introduira ensuite le point  $z_0 = t e^{i\theta_0} (\theta_0 \text{ arbitraire}, t \leq r)$  où | P - Q | est maximum, ainsi que trois cercles de centres  $z_0$  et de rayons respectifs  $\sqrt{2/3} \, \rho$ ,  $\rho$  et  $\sqrt{3/2} \, \rho$  contenant |z| = r. On trouve successivement

$$\begin{split} &n\left(|z-z_{0}| = \sqrt{\frac{2}{3}}\rho; P = Q\right) \\ &\leq \frac{2}{\log\frac{3}{2}} \left[m(|z-z_{0}| = p; P - Q) + \log\frac{1}{|P-Q|_{z_{0}}} + \log 2\right] \\ &= \operatorname{const.}\left[\frac{1}{\rho^{2}} \iint_{|z-z_{0}| \leq \sqrt{\frac{3}{2}}, 2} \operatorname{log}(|P| + |Q|) d\sigma + \frac{1}{r} \int_{0}^{r} \operatorname{log}\left|\frac{1}{P(t e^{t\theta_{0}}) - Q(t e^{t\theta_{0}})}\right| dt\right]. \\ &= \operatorname{Donc} \end{split}$$

$$\begin{split} n\left(\frac{r}{20};f=a\right) &\leq \operatorname{const.}\left[n(r;f=P) + n(r;f=Q) \right. \\ &+ \left.\frac{1}{r^2} \iint_{|z| \leq 4r} \log\left(\left[P\right] + \left[Q\right]\right) d\sigma \\ &+ \log\frac{1}{d} + 1 + \left.\frac{1}{r} \int_0^r \log\left[\frac{1}{P(t\,e^{i\theta_0}) - Q(t\,e^{i\theta_0})}\right] dt\right]. \end{split}$$

<sup>(1)</sup> Journal de Mathématiques, 12, 1933, p. 109-171.

Considérons maintenant un petit angle  $\varepsilon$  de bissectrice  $\theta$ . Divisons-le en quadrilatères curvilignes Q(p) par les arcs de  $|z| = (1+\varepsilon)^p (p=1,2,3,...)$ . Appliquons le résultat précédent au cercle de rayon r/20 circonscrit à Q(p) en supposant  $\theta_0 = \theta$ ; si  $\varepsilon$  est assez petit, on a, dans les angles  $30\varepsilon$  et  $100\varepsilon$  de même bissectrice,

$$\begin{split} \sum_{1}^{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{I}}{r_{n}^{\lambda}(\varepsilon; f = x)} &\leq \operatorname{const.} \left\{ \sum_{1}^{(1+30\varepsilon)\mathbf{R}} \left[ \frac{\mathbf{I}}{r_{n}^{\lambda}(30\varepsilon; f = \mathbf{P})} + \frac{\mathbf{I}}{r_{n}^{\lambda}(30\varepsilon; f = \mathbf{Q})} + \mathbf{I} \right. \right. \\ &+ \frac{\mathbf{I}}{\varepsilon^{2}} \iint \log\left(|\mathbf{P}| + |\mathbf{Q}|\right) \frac{d\sigma}{|\mathbf{z}|^{\lambda+2}} \\ &+ \frac{1}{\varepsilon} \int_{1}^{(1+100\varepsilon)\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{P}(te^{i\theta}) - \mathbf{Q}(te^{i\theta})|} \frac{dt}{t^{\lambda+1}} \right] \right\}, \end{split}$$

où l'avant-dernière intégrale est étendue au secteur  $1 \le |z| \le (1 + 100z) R$ ,  $|\arg z - \theta| = 50z$ . x est supposé extérieur à un ensemble exceptionnel possible de mesure linéaire nulle. Pour avoir l'énoncé B il suffit de placer x en même temps extérieur à l'ensemble exceptionnel de M. Valiron [loc. cit., note (1)].

MÉCANIQUE. — Sur un nouveau principe de Mécanique. Note de M. F. H. van den Dungen, présentée par M. Émile Borel.

- 1. Le principe que nous présentons ici n'est applicable qu'aux systèmes régis par des équations linéaires, sans termes gyroscopiques. Il s'applique également à tout phénomène physique linéaire, comme les courants quasi stationnaires dans les circuits électriques; toutefois, pour limiter l'exposé, nous nous bornerons à traiter le cas de la poutre élastique sur appui indéformable : on généralisera sans peine.
- 2. Statique. Lorsqu'une poutre est en équilibre sous l'effet d'une seule force extérieure  $F_c$  normale à son axe et produisant des déplacements transversaux  $y_c$  de sa ligne élastique, on a, suivant Clapeyron,

(1). 
$$\frac{1}{2} \mathbf{F}_e \mathbf{y}_e = \mathbf{A}(\mathbf{y}),$$

où A est le potentiel interne de déformation (de flexion) et y<sub>e</sub> la flèche au droit du point d'application de la force. D'autre part pour tout déplacement virtuel, on a, suivant d'Alembert,

(2) 
$$\mathbf{F}_e \, \delta \mathbf{v}_e = \delta \mathbf{A}.$$

Si nous choisissons une fois pour toute la valeur de  $y_e$ , la relation (1) nous permet, pour toute déformation arbitraire g de la ligne élastique de calculer une valeur de  $F_e$ . La plus petite valeur de  $F_e$  est obtenue lorsqu'on donne à y sa vraie valeur; on a, en effet, dans ce cas,

$$\delta F_c = 0, \quad \delta^2 F_c > 0,$$

comme il résulte de (1) et (2) lorsque y<sub>e</sub> est constant.

3. Flambement. — Lorsque la configuration du système élastique admet un point de bifurcation de l'équilibre, les équations (1) et (2) sont à modifier : si la poutre est soumise à un effort de compression N, il convient d'ajouter dans les seconds membres à l'énergie de flexion A, le terme

$$\frac{1}{2} N \int_0^L y'^2 dx = NK.$$

Lorsque N est une des charges eulériennes de flambement, la force  $F_e$ , la plus petite possible, correspondant à une flèche donnée  $y_e$ , est nulle et l'on a

(4) 
$$A - NK = 0, \quad \delta A - N \delta K = 0,$$

équations déjà utilisées par Timoshenko.

Si N est inférieur à la première charge critique, la valeur trouvée pour F<sub>a</sub> est vraiment un minimum.

1. Oscillation sinusoïdale. — Si la force Fe varie comme la partie réelle de

les flèches dans le mouvement forcé satisfont à

(5) 
$$\frac{1}{2} F_{\theta} y_{\theta} = A(y) - \omega^2 T(y),$$

où T correspond à l'énergie cinétique de la poutre, où l'on a remplacé les vitesses par les déformations (conséquence du théorème du viriel).

Lorsque  $\omega$  est une des pulsations propres du système, la valeur minimum de  $F_e$  est nulle et l'on a

(6) 
$$A - \omega^2 T \stackrel{\cdot}{=} 0, \quad \partial A - \omega^2 dT \stackrel{\cdot}{=} 0;$$

c'est le principe de Lord Rayleigh.

Si ω est inférieur à la plus basse pulsation propre, la vraie valeur de l'e est vraiment un minimum; si ω est supérieur à cette valeur, on peut encore obtenir un vrai minimum dans un problème de minimum lié, grâce à une

relation qui généralise la relation d'orthogonalité, trop longue à exposer ici.

5. Systèmes visqueux. — On ajoutera dans ce cas aux énergies A et  $\omega^2 T$ , un terme  $\omega i D$ , où D correspond à la fonction de dissipation où l'on a remplacé les vitesses par les déformations.

Dans le cas d'un fluide visqueux en mouvement laminaire et uniforme on aura

(7) 
$$D = const., \quad \delta D = o;$$

c'est le principe de Helmholtz sur le minimum de chaleur dégagée.

6. Observation. — Le principe dont nous venons de démontrer la validité est applicable aussi bien aux cas d'équilibre qu'à ceux de mouvements propres ou forcés, même s'il y a effet de viscosité. On pourrait le traduire par un énoncé disant que le minimum de la sollicitation calculée par la formule de Clapeyron (1), (5), ... est obtenu pour les vrais déplacements, lorsque le déplacement au droit de la sollicitation est donné. Nous proposons d'appeler ce principe principe de la moindre sollicitation.

ASTROPHYSIQUE. — Diffusion de la lumière stellaire. Note de M. Wang Shih-Ky, présentée par M. Ch. Fabry.

Pour étudier la diffusion de la lumière dans la Voie Lactée, nous avons supposé dans une Note précédente (1), que les étoiles et les particules dissurtes étaient uniformément réparties entre deux plans parallèles au plan galactique.

Supposons maintenant que, pour les cotes galactiques croissantes, l'intensité lumineuse de l'unité de volume i(s) due aux étoiles décroisse suivant une loi exponentielle

$$i(s) = \mathcal{J}_0 e^{-\alpha |s|}.$$

Les dénombrements d'étoiles par magnitudes de Chapman et Melotte ou de Seares et ses collaborateurs permettent de déterminer  $\alpha$ . Les premiers donnent  $\alpha = 10^{-3}$ , les seconds  $\alpha = 2,5.10^{-3}$ . Prenons le plan galactique comme plan des xy et limitons l'espace par deux plans parallèles de cote +h et -h. Soient I(s) l'intensité de l'unité de volume due aux diffusions successives et  $B(o,\zeta)$  la brillance correspondante observée

<sup>(1).</sup> Comptes rendus, 201, 1935, p. 1326.

d'un point du plan galactique, dans une direction faisant l'angle \( \zeta\) avec l'axe des z. Posant

$$\mathcal{S}(s) = \mathcal{S}_0 e^{-\alpha |s|} + I(s)$$
 et  $B'(o, \zeta) = B_c(o, \zeta) + B(o, \zeta)$ ,

Be étant la brillance due aux étoiles, on a

$$\mathfrak{I}(s) = i(s) + \frac{K}{2} \int_{-\hbar}^{+\hbar} \mathfrak{I}(t) \, dt \int_{4}^{\infty} \frac{e^{-\alpha k |s-t|}}{a} \, da.$$

3(s) étant une fonction paire, l'usage des intégrales de Fourier

$$i(s) = \int_0^\infty \mathbf{F}(v_0) \cos v s \, ds, \qquad \mathcal{I}(s) = \int_0^\infty \Phi(v) \cos v s \, ds.$$

transforme (1) en

(2) 
$$\Phi(v) = F(v) + \frac{k}{\pi} \frac{\arctan(v/k)}{v/k} \int_{0}^{\infty} \Phi(u) \left[ \frac{\sin(u-v)h}{u-v} + \frac{\sin(u+v)h}{u+v} \right] \frac{du}{k},$$

équation intégrale en Φ et dont le noyau est borné.

Si nous supposons le milieu diffusant infini,  $h = \infty$ , la solution de (2) est immédiate

$$\Phi(v) = \frac{F(v)}{1 - \frac{1}{2} \frac{\arctan(v/k)}{v/k}}.$$

On remarque que, si  $\alpha = 0$  et  $i(s) = \mathcal{J}_0$ ,  $\mathcal{J}(s) \nearrow \infty$ . La solution de (1) s'obtient par inversion intégrale de Fourier

$$\mathcal{S}(s) = \frac{2\alpha\mathcal{S}_0}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\cos vs \, dv}{\left(v^2 + \alpha^2\right) \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\arctan \left(v/k\right)}{v/k}\right]};$$

or,

$$i(s) = \frac{2\alpha\beta_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\cos\varphi s \, d\varphi}{\varphi^2 + \alpha^2},$$

d'où

$$I(s) = \frac{2\alpha\beta_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\cos \nu s \frac{1}{2} \frac{\arctan (\nu/k)}{\nu/k} d\nu}{(\nu^2 + \alpha^2) \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\arctan (\nu/k)}{\nu/k}\right]};$$

l'intégration doit être très difficile. Mais, ce qui nous intéresse est la valeur de la brillance B. On démontre que

$$B(o,\zeta) = \frac{2\alpha\beta_0 \operatorname{s\acute{e}c^2}\zeta}{\pi} \int_0^\infty \frac{\frac{1}{2} \frac{\operatorname{arc} \operatorname{tg}(w)}{w} dw}{(w^2 + \operatorname{s\acute{e}c^2}\zeta) (k^2 w^2 + \alpha^2) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\operatorname{arc} \operatorname{tg}w}{w}\right)},$$

et il n'est pas difficile de voir que

$$B_{e}(0,\zeta) = \frac{2\alpha J_{0} \operatorname{s\acute{e}c^{2}} \zeta}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{dw}{(w^{2} + \operatorname{s\acute{e}c^{2}} \zeta) (\alpha^{2} + k^{2}w^{2})} = \frac{J_{0} \operatorname{s\acute{e}c} \zeta}{\alpha + k \operatorname{s\acute{e}c} \zeta}$$

D'après l'ensemble des observations photographiques, k est de l'ordre de  $5.10^{-1}$  à  $10^{-3}$  parsec<sup>-1</sup>. Dans le Tableau ci-après, où les brillances sont exprimées en étoiles de magnitude 1 par degré-carré, on a pris la valeur minimum  $k=5.10^{-4}$ :

Au voisinage du pôle galactique  $\zeta = 0$ , la brillance due aux dissussions successives est voisine des deux tiers de la brillance due aux étoiles. Ce calcul nous donne sans doute une limite supérieure de la brillance provenant de la dissusion, puisqu'on suppose le milieu dissusant étendu indésiniment.

Néanmoins, les résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la Note précédente.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Sur le spectre de la Nova Herculis observé à la grande lunette de Meudon. Note de M. Henri Camichel, présentée par M. Ernest Esclangon.

La présente Note contient les résultats d'une première étude des spectres de la Nova Herculis 1934, que j'ai obtenus avec un spectrographe à fente, à trois prismes, monté au foyer de la grande lunette de Meudon de 80cm d'ouverture. Les observations se groupent en deux séries : du 7 au 31 mars, et du 3 septembre au 22 novembre 1935. La région étudiée s'étend de H $\alpha$  à H $\beta$ , le défaut d'achromatisme de l'objectif ne permettant pas de dépasser H $\beta$ . La dispersion varie de 35  $\lambda$  au millimètre pour H $\beta$  à 110  $\lambda$  pour H $\alpha$ .

Les clichés du mois de mars correspondent à la fin de la première phase de l'évolution de la Nova. A ce moment le spectre se compose encore d'un fond continu, avec de nombreuses raies d'émission et quelques-unes d'absorption. Les raies d'émission présentent toutes deux maxima d'intensité à peu près égaux, symétriques par rapport à la position normale. Pour toutes les raies du fer et de l'oxygène, l'écartement de ces deux maxima est le

même, il correspond à une vitesse de 590 km/sec. Il est nettement plus grand pour l'azote (870 km) et présente une valeur intermédiaire pour l'hydrogène (700 km). Le décalage vers le violet des raies d'absorption du fer donne une vitesse d'approche de 700 km/sec; celui de H  $\beta$  donne 860 km/sec. La région H  $\alpha$  présente une structure complexe; sur les tracés au microphotomètre Moll, on reconnaît avec certitude la présence de la raie interdite de NII à 6548  $\Lambda$ , mais la présence de la troisième raie interdite à 6583  $\Lambda$ , mal séparée de H  $\alpha$ , semble être indiquée seulement par des irrégularités dans le contour de la raie de l'hydrogène.

I	ongueurs d'	onde mesurée:	· §	
13 m	13 mars. 30 mars.			Identification.
6571,4 $6557,2$	6564,3	6572,5 $6557,7$	6565,6	6562,8 Hα
6557, 2 $6539, 7$	6548,5	6540,4	6548,9	6548, r NII
6369,5 6357,5	6363,5	6368,9	6362,2	6361,901
6306, I 6293, I	6299,6	6304,8 6293,0	6298,9	6300,201
5763,4 5746,0	5754,7	5764,5 5745,0	5754,8	5 <sub>7</sub> 54,8 N II
5582,5 5570,8	5576,7	5582,5 5570,5	5576,5	5577,301
5321,5 5311,0 5280,6	5316,2	53 <sub>22</sub> ,4 53 <sub>10</sub> ,5	5316,3	5316,6 FeII
5270,1 5239,0	5275,5			5276, o FeII
5228,7 5202,0	5233,8			5234,6 FeII
5192,6 5173,9	5197,3	5174,3		5197,6 FeII
5163,6 5022,7	5168,7	5163,3 5020,5	5168,8	5169,0 FeII
5013,8 4928,6	5018,3	5013,2	5016,8	5018,4 Fell
4918,6 4867,4	4923,6	4918,8	4923,6	4923,9 FeII 4861,3 Hβ
,,,		4/-		400,40,21

Ce tableau indique les longueurs d'onde mesurées pour chacun des deux maxima des raies d'émission et leur moyenne. Les raies 5169, 5018, 4924 sont bordées du côte violet par la raie d'absorption. Le maximum vers le violet de la raie d'émission de 113 est complètement masqué par la raie d'absorption, qui est très large et montre en son milieu un renversement.

Dans la région 5860 à 5900 Å et dans la région 5670 à 5710 Å se trouvent deux groupements de raies dont l'identification est délicate, plusieurs raies d'absorption et d'émission y étant mélangées.

Le premier groupe pourrait peut-être s'interpréter par la superposition des raies  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ , en absorption et émission.

Le tableau de la page 287 se rapporte à des clichés obtenus en mars.

Les clichés des mois d'automne correspondent à la phase nébulaire. Seules subsistent les raies  $H_{\alpha}$  et 5755 du NII de la période précédente, mais les deux raies vertes des nébuleuses à 5007 et 4950  $\hat{\Lambda}$  sont apparues. Les deux maxima dans les raies d'émission sont devenus très inégaux, celui vers le rouge étant le plus faible. Leur écartement, qui a diminué d'un tiers environ, est toujours plus fort pour l'azote.

On rend compte des particularités des spectres de novæ en supposant que l'étoile, au moment de son maximum d'éclat, projette des masses gazeuses qui sont ensuite illuminées suivant le mécanisme d'excitation des nébuleuses planétaires indiqué par Bowen (†). Si la matière est disposée en couches sphériques homogènes, les raies d'émission doivent être élargies symétriquement par rapport à leur position normale et doivent avoir une intensité constante, ce qui n'est pas le cas pour la Nova Herculis. On peut expliquer le dédoublement de ses raies par l'émission de la matière en plus grande quantité suivant deux directions opposées. Cette hypothèse semble confirmée par le fait que l'étoile a été vue double. Elle permet de faire une évaluation de la distance de la Nova.

En effet, en admettant que les gaz, partis dans la direction de la Terre, ont été projetés à la même vitesse que ceux appartenant aux deux jets principaux, on a tous les éléments pour calculer la composante tangentielle de la vitesse relative d'éloignement des deux noyaux nébulaires. J'ai obtenu 1270 km/sec en utilisant les vitesses du fer et de l'oxygène; d'une part parce que ce sont les plus précises, d'autre part, parce que les observations du dédoublement ont été faites surtout en lumière verte de l'OIII. L'écartement angulaire était o'',17 en juillet (²), 6 mois après le maximum d'éclat. Dans ces conditions, la distance serait 970 parsecs ou 2560 années-lumières et la magnitude absolue maxima aurait été de — 8,2. Ce résultat ne doit être considéré que comme une indication à cause de l'incertitude des mesures angulaires et des variations possibles de la vitesse radiale.

<sup>(1)</sup> I. S. Bowen, Astrophysical Journal, 81, 1935, p. 1; Mile MARIE BLOCH et JEAN DUFAY, Comptes rendus, 201, 1935, p. 1465.

<sup>(2)</sup> G. VAN BIESBROECK, Astrophysical Journal, 82, 1935, p. 439.

CAPILLARITÉ. — Sur la tension superficielle de l'amalgame de calcium. Note de M. Léon Convers, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Introduction et but du travail. — Une méthode de mesure de la tension superficielle du mercure dans le vide, par la méthode du poids des gouttes, a été décrite (¹), ainsi que le dispositif utilisé. La T. S. du mercure, dans ces conditions, varie autour de 416 dynes/cm, si l'on ne prend pas la précaution de chauffer, pour en éliminer la vapeur d'eau et les gaz occlus, le tube et la chambre d'égouttement. Elle est plus élevée, et atteint la valeur constante de 442 dynes si le tube d'égouttement est fortement chauffé dans le vide par un fil de platine porté à l'incandescence au moyen d'un courant électrique. Nous nous sommes alors proposé d'étudier les variations subies par cette T. S. lorsque le mercure est remplacé par des amalgames très dilués de métaux alcalins et alcalino-terreux.

Deux auteurs seulement ont publié des résultats de mesures relatives à cette importante question: Schmidt (²) et Oppenheimer (³). Bradley (⁴) a utilisé les résultats de Schmidt à l'étude de l'adsorption des alcalins. Or ce dernier arrive, pour les alcalino-terreux, à la conclusion paradoxale qu'ils provoquent une forte augmentation de la T. S. du mercure. Quant à Oppenheimer, il n'a étudié que trois métaux, dont un seul alcalino-terreux, le calcium, et pour trois concentrations très peu différentes, par la méthode peu précise des dépressions capillaires.

Il nous a paru intéressant d'étudier, en premier lieu, l'amalgame de calcium, à différentes concentrations, en utilisant le dispositif mis au point pour le mercure.

Dispositif expérimental et mesures. — L'appareil comprend essentiellement un tube d'égouttement en forme de siphon, de ocm, 227 de diamètre, rétréci à sa partie inférieure où un capillaire de 120 à 130<sup>2</sup> amène l'almagame. L'ensemble est enfermé dans une fiole conique à col rodé, dont le fond est recouvert d'un peu de mercure. Les gouttes tombent dans des godets, déplacés par un aimant. L'amalgame est admis dans le capillaire

<sup>(1)</sup> M. Lemarchands-et L. Convers, J. de Ch. Phys., 32, 1935, p. 657.

<sup>(2)</sup> F. Schmidt, Die Veränderungen der Oberslächenspannung des Quecksilbers durch Metallzusatz (Diss. Freiburg, 1911).

<sup>(3)</sup> OPPENHEIMER, Z. für anorg. Chem., 171, 1928, p. 98.

<sup>(\*)</sup> Bradley, Phil. Mag., 6, 1928, p. 775.

quand la pression, mesurée au moyen d'une jauge de Mac Leod de 340<sup>cm³</sup>, n'est plus que de l'ordre de 10 <sup>5</sup> mm, après chaussage du tube. Les premières gouttes ne sont pas recueillies.

Une détermination avec un même amalgame fournit ainsi 4 ou même 8 séries de 10 gouttes. La formule et le facteur de correction de Harkins (') permettent de calculer facilement la T. S. à partir du poids d'une goutte. La production de l'amalgame s'effectue, soit par électrolyse de solutions concentrées de CaCl² pur, soit par union directe du mercure avec des fragments de calcium pur fraîchement coupés, sans qu'il ait été possible de mettre en évidence une influence du mode de production de l'amalgame sur son action superficielle. Quant à la détermination de la concentration de l'amalgame, recueilli, immédiatement après la mesure, dans 50 (ou 25° de HClN/50, elle était déterminée, 24 heures après, par retitrage de l'acide employé. La détermination des très faibles concentrations était plus délicate : un amalgame relativement concentré était d'abord produit; puis une petite partie était prélevée pour être diluée et donner, suivant les cas, une concentration de 10 à 100 fois plus faible; la détermination de la concentration étant faite sur la partie restante.

Résultats expérimentaux. — Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant : la durée de formation des gouttes est restée à peu près constante; comprise entre 15 et 25 secondes. Nous avons pu constater qu'à cette fréquence aucune perturbation hydrodynamique ne se produit.

Concentration en gramme pour 100.	Poids d'une goutte.	Tension superficielle à 20°.	Pression superficielle du film adsorbé.
0 .	0,2146	442	0
0,000002 -	0,2075	427,8	14,2
0,00002	0,2036	422	20
0,00065	0,1988	4xx	. 31
0,00008	0,1970	409,4	32,6
0,00012	0,1947	404	38
0,00022	0,1906	396,1	45,9
0,00033	0,1872	390,8	51,2
0,0005	0,1895	395	47
0,00058	0,1911	398,4.	43,6
0,0006	0,1919	402,8	39,2
0,0007	0,1938	403	. 39
0,0033	0,1933	.402,5	39,5

<sup>(1)</sup> HARKINS-BROWN, J. of Am. Ch. Soc., 41, 1919, p. 499.

De l'étude de ces données, il résulte que la pression superficielle du film adsorbé augmente d'abord régulièrement avec la concentration jusqu'à  $C = 0^s,00033$  pour 100 (environ 10<sup>-6</sup> atome-gramme de calcium par centimètre cube), puis diminue à nouveau.

On pourrait supposer qu'il s'agit là d'un phénomène d'oxydation. En effet, si la pression reste supérieure à quelques millièmes de millimètre, le poids des gouttes d'amalgame est élevé, il atteint, et même dépasse celui des gouttes de mercure issues du même tube; de plus les gouttes n'entrent pas en vibration, comme celles de mercure, sous l'influence de la moindre trépidation. Elles semblent entourées d'une enveloppe rigide. Enfin, lorsqu'elles tombent dans le bain de mercure recouvrant le fond de la chambre d'égouttement, leur chute provoque la formation locale d'une pellicule terne, mélange d'oxyde de calcium et de mercure.

Ces phénomènes sont atténués si l'on admet dans l'appareil de l'argon pur à la pression de quelques dixièmes de millimètre. Ils disparaissent complètement quand la pression s'abaisse au-dessous de o<sup>p</sup>, 3 à o<sup>p</sup>, 1. Ils semblent donc bien provenir d'une oxydation du film métallique superficiel par des traces d'oxygène qui sont également adsorbées avec énergie.

ÉLECTRICITÉ. — Emploi du tétrachlorure de carbone pour l'élévation de la tension des générateurs électrostatiques du type Van de Graaf. Note de MM. Frédéric Joliot, Moshé Feldenkrais et André Lazard, présentée par M. Jean Perrin.

Le principe du générateur électrostatique de Van de Graaf consiste à élever la tension d'une sphère conductrice en lui apportant des charges électriques portées par des courroies isolantes ou des poussières préalablement chargées (¹). Pour une sphère de diamètre donné la tension maxima dans l'air sec à la pression atmosphérique est obtenue lorsque le champ électrique à sa surface atteint environ 30000 volts/cm. Pratiquement les tensions obtenues sont notablement inférieures à celles que l'on peut calculer connaissant le diamètre de la sphère. Ceci est dû au fait qu'une partie des charges apportées s'échappe par les effluves qui prennent naissance à l'entrée du support de la sphère et aux aspérités et poussières

<sup>(1)</sup> Van de Graaf, Phys. Rev., 43, 1933, p. 149; Pauthenier, Comptes rendus, 201, 1935, p. 1332.

toujours présentes sur sa surface. Lorsque ces pertes, qui augmentent avec la tension, deviennent égales à la quantité d'électricité apportée, la tension limite pratique est atteinte. Nous avons construit un générateur Van de Graaf en vue de la synthèse d'éléments radioactifs. La sphère a un diamètre de 1<sup>m</sup>, elle est supportée par un cylindre de bakélite de 50<sup>cm</sup> de diamètre à l'intérieur duquel circulent deux courroies de 30<sup>cm</sup> de largeur transportant les charges. L'appareil fonctionnant dans l'air, nous obtenions dans les meilleures conditions une tension limite d'environ 650 000 volts; de nombreuses effluves apparaissaient à l'entrée du support de bakélite indiquant des pertes importantes de charges expliquant la grande différence entre la tension atteinte et celle que l'on peut prévoir théoriquement pour ce diamètre de la sphère.

Le local dans lequel se trouve l'appareil a un volume de 300<sup>m3</sup>. Environ I litre de tétrachlorure de carbone étant vaporisé dans l'atmosphère de la pièce, on observe alors un changement considérable dans le fonctionnement de l'appareil. Les fortes effluves ne sont plus visibles et l'on constate que la tension s'élève jusqu'à 1250 Kv, tension à partir de laquelle des étincelles éclatent entre la sphère et les parois de la pièce. Les tensions sont mesurées par l'augmentation du travail du moteur entraînant les courroies chargées. Il est probable qu'en introduisant des quantités plus grandes de tétrachlorure de carbone dans la pièce l'effet serait encore plus grand. Des essais de cette sorte sont actuellement en cours. L'interprétation de l'effet du tétrachlorure de carbone est difficile. Cependant il semble qu'il est dû d'une part à la présence de molécules lourdes donnant des ions de faible mobilité et d'autre part à la présence de chlore ayant une grande électroaffinité. Cet effet est à rapprocher des expériences de Natterer sur les distances disruptives entre des électrodes plongées dans des gaz ou vapeurs. Cet auteur montre en particulier que la distance disruptive pour une tension donnée est environ 10 fois plus faible dans le tétrachlorure de carbone que dans l'azote.

En définitive ce procédé permet d'élever dans de grandes proportions la tension limite d'un générateur électrostatique de dimensions données.

ÉLECTRICITÉ APPLIQUÉE. — Une méthode d'intégration de quelques équations différentielles par un procédé électrique. Note (¹) de M. NICOLAS MINORSKY, présentée par M. Paul Langevin.

Une équation différentielle de la forme

(1) 
$$\frac{d^2 \theta}{dt^2} + F_1 \frac{d\theta}{dt} + F_0 \theta = 0,$$

où  $F_t$  et  $F_0$  sont fonctions, soit de t, soit de  $\theta$ , peut être envisagée comme équation du mouvement d'un pendule ayant des paramètres variables. Il est évident que, si l'on réalise un pendule du genre  $(\tau)$ , la loi de son oscillation en fonction du temps donnera bien l'intégrale générale de l'équation en question.

Considérons le mode de réalisation suivant :

Un solénoïde S est parcouru par un courant alternatif  $i_0$ . Supposons qu'on fasse pénétrer le long de xx, à l'intérieur de S, par une fente étroite pratiquée sur sa surface, un contour plan C limité par l'axe des x, la courbe  $\varphi(x)$  et le troisième côté quelconque.

L'amplitude de la force électromotrice induite dans les spires de ce contour entre les bornes a et b est de la forme

$$e(x) = k \int_{0}^{x} \varphi(x) dx,$$

k étant un facteur de proportionnalité. Cette force électromotrice étant appliquée à la grille d'un amplificateur thermionique linéaire provoquera des variations correspondantes du courant plaque  $i_1$  de la même forme. Si le contour C est inséré à l'intérieur de S à une vitesse constante, on a

$$i_1 = k_0 \int_0^t \varphi(t) dt = k_0 \mathbf{F}(t),$$

 $k_0$  étant un facteur constant.

Alimentons avec le courant  $i_1$  le cadre mobile d'un électrodynamomètre dont le solénoïde est parcouru par le courant  $i_0$  de mêmes fréquence et phase que  $i_4$  mais d'amplitude fixe.

Pour des petits angles d'écart, l'équation différentielle du mouvement du

<sup>(1)</sup> Séance du 13 janvier 1936.

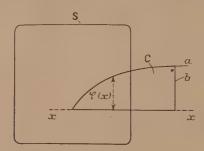
cadre est

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2} + ci_{\mathfrak{p}}i_{\mathfrak{q}}\theta = 0$$

ou bien, en divisant par I de la forme (1), où F, = 0.

La fonction voulue est ainsi introduite par le contour sous la forme d'une modulation de  $i_1$ .

Pour l'intégration de l'équation de Schrödinger sous sa forme unidimensionnelle  $d^2\theta/dt^2 + [-E + V(t)]\theta = 0$ , on prendra un système de



deux cadres  $S_1^t$  et  $S_2^t$  sur le même axe vertical placé à l'intérieur de deux solénoïdes  $S_1$  et  $S_2$  d'axes horizontaux et parallèles, l'un (par exemple  $S_1$ ) étant au-dessus de l'autre.

Le cadre inférieur  $S_1^*$  se trouve à l'état instable par rapport au solénoïde  $S_1$ : par contre le cadre supérieur  $S_2^*$  est stable au sens de petites déviations de la position d'équilibre  $\theta = 0$ .

A l'instant initial le cadre supérieur  $S_2^+$  n'a pas de courant mais à partir de ce moment l'amplitude de ce courant commence à croître selon la loi V(t) prédéterminée par la forme du contour qui commence son mouvement uniforme le long de l'axe x. On obtient ainsi  $F_0$  de la forme

$$-E + V(t)$$
.

A une amplitude donnée du courant du cadre  $S_1$  correspond un couple -E déterminé. Le critérium pour que E soit une valeur propre et que la courbe  $\theta(t)$  soit une fonction propre est le fait que l'équipage mobile revient à sa position initiale quand le contour C revient à sa position initiale.

Le procédé est général; par exemple pour l'équation de Mathieu on réalisera un mouvement alternatif de C avec une période  $T=2\pi/\omega$ . Pour les équations non linéaires on placera le contour C sur le système mobile de façon à pouvoir réaliser le couple de rappel de la forme  $F_{\mu}(\theta)$ .

Pour réaliser les équations avec  $F_1$  on amplifiera la force électromotrice provenant du mouvement angulaire  $d\theta/dt$  du système mobile et l'on alimentera avec la différence d'ampère-tours du système amplificateur différentiel une armature calée sur l'axe d'oscillation. Le couple appliqué au pendule sera ainsi proportionnel à  $d\theta/dt$  et l'on introduira les relations fonctionnelles voulues à l'aide d'un contour C de forme appropriée dans le champ de l'armature. De cette façon on arrive à intégrer par exemple l'équation de relaxation de la forme

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + [a - bf(\theta)]\frac{d\theta}{dt} + C\theta = 0.$$

ÉLECTRICITÉ APPLIQUÉE. — Sur le transfert des phénomènes déformants. Note (†) de M. C. Budeanu, présentée par M. André Blondel.

Soient deux circuits en présence, liés par un transformateur à induction et immobiles par rapport au flux résultant. Ils sont caractérisés par les éléments suivants (où p est un nombre entier):

Les courants et les tensions aux bornes primaire et secondaire

$$i = \sqrt{2} \sum \mathbf{l}_{p} \cos(p\omega t - \beta_{p}) \qquad \text{et} \qquad i' = \sqrt{2} \sum \mathbf{l}'_{p} \cos(p\omega t - \gamma_{p})$$

$$u = \sqrt{2} \sum \mathbf{l}_{p} \cos(p\omega t - \beta_{p} + \varphi_{p}) \qquad \text{et} \qquad u' = \sqrt{2} \sum \mathbf{l}'_{p} \cos(p\omega t - \gamma_{p} + \varphi'_{p}),$$

les ampères-tours magnétisants résultants et le flux résultant

$$y = ni + n'i' = \sqrt{2} \sum Y_p \cos(p \omega t - \alpha_p - \Psi_p)$$
 et  $f = \sqrt{2} \sum \Phi_p \sin(p \omega t - \alpha_p)$ ,

les résistances des deux circuits r et r', les selfinductances de fuite l et l', leurs nombres de spires n et n'.

En partant des équations classiques et de l'expression des ampères-tours

(1) 
$$u = ri + l \frac{di}{dt} + n \frac{df}{dt}$$
;  $o = u' - r'i' + l' \frac{di'}{dt} + n' \frac{df}{dt}$  et  $y = ni + n'i'$ ,

nous écrivons directement la conservation des puissances instantanées

(2) 
$$ui = ri^2 + li \frac{di}{dt} + y \frac{df}{dt} + l'i' \frac{di'}{dt} + r'(i')^2 + u'i'.$$

En introduisant dans (2) les expressions notées plus haut et en nous

<sup>(1)</sup> Séance du 30 décembre 1935.

imposant la condition de valabilité simultanée de (1) et (2) ainsi que de ni + n'i' = y, quel que soit le temps t, nous pouvons écrire pour chaque harmonique p et pour chaque groupe d'harmoniques p, q les relations suivantes:

$$(3) \begin{cases} U_{\rho}I_{\rho}\cos\varphi_{\rho} = rI_{\rho}^{2} + \rho\omega\Phi_{\rho}Y_{\rho}\cos\Psi_{\rho} + r'(I_{\rho}')^{2} + U_{\rho}'I_{\rho}\cos\varphi_{\rho}', \\ U_{\rho}I_{\rho}\sin\varphi_{\rho} = l\rho\omega I_{\rho}^{2} + \rho\omega\Phi_{\rho}Y_{\rho}\sin\Psi_{\rho} + l'\rho\omega(I_{\rho}')^{2} + U_{\rho}'I_{\rho}'\sin\varphi_{\rho}'; \\ \begin{cases} [U_{\rho}I_{q}\cos(\beta_{\rho} + \beta_{q} - \varphi_{\rho}) - U_{q}I_{\rho}\cos(\beta_{\rho} + \beta_{q} - \varphi_{q})] \\ = (\rho - q)l\omega I_{\rho}I_{q}\sin(\beta_{\rho} + \beta_{q}) + (\rho - q)l'\omega I_{\rho}'I_{q}'\sin(\gamma_{\rho} + \gamma_{q}) \\ + [\rho\omega\Phi_{\rho}Y_{q}\cos(\alpha_{\rho} + \alpha_{q} + \Psi_{q}) - q\omega\Phi_{q}Y_{\rho}\cos(\alpha_{\rho} + \alpha_{q} + \Psi_{\rho})] \\ + [U_{\rho}'I_{q}\cos(\gamma_{\rho} + \gamma_{q} - \varphi_{\rho}') - U_{q}'I_{\rho}\cos(\gamma_{\rho} + \gamma_{q} - \varphi_{q})]; \end{cases}$$

$$(4') \begin{cases} [U_{\rho}I_{q}\sin(\beta_{\rho} + \beta_{q} - \varphi_{\rho}) - U_{q}I_{\rho}\sin(\beta_{\rho} + \beta_{q} - \varphi_{q})] \\ = (q - p)l\omega I_{\rho}I_{q}\cos(\beta_{\rho} + \beta_{q}) + (q - p)l'\omega I_{\rho}'I_{q}\cos(\gamma_{\rho} + \gamma_{q}) \\ + [p\omega\Phi_{\rho}Y_{q}\sin(\alpha_{\rho} + \alpha_{q} + \Psi_{q}) - q\omega\Phi_{q}Y_{\rho}\sin(\alpha_{\rho} + \alpha_{q} + \Psi_{\rho})] \\ + [U_{\rho}'I_{q}\sin(\gamma_{\rho} + \gamma_{q} - \varphi_{\rho}') - U_{q}'I_{\rho}'\sin(\gamma_{\rho} + \gamma_{q} - \varphi_{q}')]. \end{cases}$$

Nous reconnaissons dans le transfert du secondaire au primaire la conservation des puissances et des hormanances (3) et des hormanances mutuelles (1) élémentaires (4) et (4'), ce qui nous permet également d'écrire la conservation vectorielle, dans un espace à plusieurs dimensions, de l'hormanance mutuelle totale, dans le même transfert sous la forme suivante (2):

(5) 
$$\overline{\mathbf{H}_{m}} = \overline{\mathbf{H}_{mi}} + \overline{\mathbf{H}_{mc}} + \overline{\mathbf{H}_{mi}} + \overline{\mathbf{H}'_{m}}.$$

Nous relevons quelques conclusions de cette propriété:

a. La conservation vectorielle des hormanances mutuelles, que nous avons énoncée pour l'intérieur d'un réseau, ainsi que toutes ses conséquences, s'applique également au transfert entre deux ou plusieurs réseaux. Les phénomènes déformants se transfèrent à travers un transformateur.

b. Les phénomènes de circulation en sens inverse des puissances sur

<sup>(</sup>¹) Le nom d'hormanance mutuelle désigne, suivant la proposition de M. Blondel, inspirée de la terminologie de Heaviside, ce que nous avions appele puissance déformante.

<sup>(2)</sup>  $H_m$  et  $H_m'$  sont les hormanances mutuelles aux bornes primaires et secondaires,  $H_{mi}$  et  $H_{mi}$  les hormanances mutuelles des fuites, et  $H_{mc}$  identique comme forme aux autres hormanances mutuelles correspond aux puissances instantanées y df'dt [relation (2)] et par conséquent aux termes en  $p\omega\Phi_p Y_q$  et  $q\omega\Phi_q Y_p$  (4) et (4').  $H_{mc}$  est l'hormanance mutuelle « absorbée » par le courant magnétisant et due au milieu magnétique. Les expressions générales des hormanances mutuelles deviennent dans

l'onde fondamentale et les harmoniques, provoqués par un appareil déformant situé sur le secondaire, se font ressentir aussi bien sur le primaire (†).

c. Dans le cas d'un régime triphasé la loi de conservation (5) doit s'écrire pour l'ensemble du système. Dans ce cas on ne retrouve pas dans l'un des circuits toute l'hormanance mutuelle transférée de l'autre, à cause de la compensation de quelques termes élémentaires de l'hormanance mutuelle entre les trois phases, après le transfert, résultant de la conservation (2). Cela pourrait se produire dans le cas d'un appareil déformant triphasé placé dans le réseau secondaire d'un transformateur étoilé sur le primaire sans fil neutre.

ce cas:

$$\begin{split} \mathbf{II}_{m^2} &= & \mathbf{\Sigma} [\mathbf{U}_{\rho} \mathbf{I}_{q} \cos(\beta_{\rho} + \beta_{q} - \varphi_{\rho}) - \mathbf{U}_{q} \mathbf{I}_{p} \cos(\beta_{\rho} + \beta_{q} - \varphi_{q})]^{2} \\ &+ \mathbf{\Sigma} [\mathbf{U}_{\rho} \mathbf{I}_{q} \sin(\beta_{\rho} + \beta_{q} - \varphi_{\rho}) - \mathbf{U}_{q} \mathbf{I}_{\rho} \sin(\beta_{\rho} + \beta_{q} - \varphi_{q})]^{2}, \\ \mathbf{H}_{m^2} &= & \mathbf{\Sigma} [\mathbf{U}_{p}^{2} \mathbf{I}_{q}^{2} + \mathbf{U}_{q}^{2} \mathbf{I}_{p}^{2} - 2 \mathbf{U}_{p} \mathbf{U}_{q} \mathbf{I}_{p} \mathbf{I}_{q} \cos(\varphi_{\rho} - \varphi_{q})], \end{split}$$

et de même

$$\begin{array}{ll} (\mathbf{H}_m')^2 &=& \mathbf{\Sigma}[(\mathbf{U}_p'\mathbf{I}_q')^2 + (\mathbf{U}_q'\mathbf{I}_p')^2 - 2\mathbf{U}_p'\mathbf{U}_q'\mathbf{I}_p'\mathbf{I}_q'\cos(\varphi_p' - \varphi_q')], \\ \mathbf{H}_{mc}^2 &=& \mathbf{\Sigma}[\mathbf{E}_p^2\mathbf{Y}_q^2 + \mathbf{E}_q^2\mathbf{Y}_p^2 - 2\mathbf{E}_p\mathbf{E}_q\mathbf{Y}_p\mathbf{Y}_q\cos(\mathbf{\Psi}_p - \mathbf{\Psi}_q)]. \\ \mathbf{H}_{ml}^2 &=& \mathbf{\Sigma}[\pm\mathbf{V}_p\mathbf{I}_q \mp \mathbf{V}_q\mathbf{I}_p]^2 = \mathbf{\Sigma}[\pm(p-q)\ell\omega\mathbf{I}_p\mathbf{I}_q]^2, \\ (\mathbf{H}_m')^2 &=& \mathbf{\Sigma}[\pm\mathbf{V}_p'\mathbf{I}_q^2 \mp \mathbf{V}_q'\mathbf{I}_p']^2 = \mathbf{\Sigma}[\pm(p-q)\ell'\omega\mathbf{I}_p'\mathbf{I}_q']^2, \end{array}$$

où nous avons posé  $E_p = p \omega \Phi_p$ ,  $E_q = q \omega \Phi_q$ , ...,  $V_p = p \omega l I_p$ , etc.

Le courant magnétisant et par conséquent le milieu magnétique est le siège des puissances  $p_{\omega}\Phi_{q}Y_{p}\cos\varphi_{p}$  (hystérésis, Foucault), des hormanances  $p_{\omega}\Phi_{p}Y_{p}\sin\Psi_{p}$  et de l'hormanance mutuelle  $H_{mc}$ . Les valeurs de  $H_{m}$  et  $H'_{m}$  entrent dans les puissances apparentes  $P_{ap}$  et  $P'_{ap}$  sous la forme connue

$$P_{ap}^2 = (\Sigma U_p I_p \cos \varphi_p)^2 + (\Sigma U_p I_p \sin \varphi_p)^2 + H_m^2$$

et de même pour P'ap.

(1) C. Budeanu, Comptes rendus, 199, 1934, p. 1598.

(2) C. Bideanu, Puissances réactives et fictives, p. 297 et 304; A. Mauduit, Machines électriques, 2, p. 1575.

ÉLECTROCHIMIE. — Essai d'interprétation de quelques différences de propriétés des chlorosulfites et des chloroformiates d'alcoyle, du point de vue électronique. Note de M. Pierre Carré, présentée par M. Georges Urbain.

Nous avons montré (†) que l'introduction d'un halogène, ou d'un groupe phényle, dans le radical R d'un chlorosulfite d'alcoyle R.OSOCl, ou d'un chloroformiate R.OCOCl, augmente la stabilité du chlorosulfite, tandis qu'elle diminue la stabilité du chloroformiate, l'influence du substituant diminuant rapidement lorsque ce substituant s'éloigne du groupe OSOCl ou OCOCl; et aussi que la stabilité des chlorosulfites et des chloroformiates d'alcoyle normaux présente un phénomène d'alternance paire-impaire, qui est inverse pour les chlorosulfites et pour les chloroformiates. Nous avons essayé d'interpréter ces phénomènes du point de vue électronique.

Le spectre Raman et le parachor des composés sulfureux indiquent que la liaison S—O est une liaison simple. Les chlorosulfites doivent donc avoir la structure électronique (I)

(I) 
$$\frac{1}{R}: 0: S: CI: \frac{1}{A} : 0: S: CI: \frac{1}{A} : 0: \frac{1}{A} : \frac{1}{A}$$

dans laquelle la polarité de S est positive. Les radicaux hydrocarbonés aliphatiques ayant en général un caractère positif, on voit que la liaison a (envisagée ici parce que le chlorosulfite se décompose en SO² et RCl) sera plus ou moins relachée selon la grandeur de l'action répulsive des deux parties positives R et S et que l'introduction dans R d'un élément ou d'un groupement susceptible de diminuer cette action répulsive devra rendre le composé plus stable, c'est bien ce qui se produit quand on introduit dans R un élément ou groupement dit négatif.

Si, dans les chloroformiates, le C qui a remplacé S avait une polarité négative, les inversions constatées se trouveraient expliquées, l'action répulsive précédente faisant place à une action attractive qui serait diminuée par la présence dans R d'un halogène ou d'un groupe phényle. Il fau-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 196, 1933, p. 1806; 198, 1934, p. 939; 200, 1935, p. 555; 201, 1936, p. 1075; Bull. Soc. chim., 4° série, 53, 1933, p. 1075.

drait, pour cela, que les chloroformiates aient la structure électronique (11)

laquelle se trouve en contradiction avec l'ordre d'électronégativité qui doit faire considérer comme positif, relativement à O, le C de la liaison C=O, qui, de plus, doit être une liaison double.

Cela nous a conduit à penser que dans le système

$$\begin{array}{c|cccc} R & & C & CI \\ & & & \downarrow & & \nwarrow \\ (a) & & & (b) & O & & (c) \end{array}$$

des polarités secondaires, qui seraient dues à la position dissymétrique des doublets de liaison a, b et c, confèrent à l'ensemble O—COCl une polarité négative, ce qui rendrait compte des faits constatés. Dans le cas des chlorosulfites, la polarité positive de S serait prépondérante dans le système

Ces considérations, et beaucoup d'autres faits observés dans les séries des chlorosulfites et des chloroformiates, ainsi que les valeurs des moments électriques de quelques chlorosulfites, déterminées par Trunel (') nous ont conduit à distinguer, dans ces molécules organiques, deux sortes de polarités:

1° les polarités fortes, qui sont dues, comme celles de S et de O dans les chlorosulfites, à une insuffisance ou à un excès d'électrons autour de l'élément considéré;

2º les polarités faibles, très variables, qui seraient en relation avec ce que j'appellerai l'écart électronique, ainsi défini :

Dans un système parfaitement symétrique du type A:A, le doublet de liaison occupe une position moyenne équidistante de chacune des parties liées. Dans un système dissymétrique A:B, le doublet de liaison se trouvera plus rapproché de l'une de ces parties, de B par exemple, si le noyau de l'élément de B lié avec A exerce une action attractive prépondérante sur le doublet; c'est l'écart entre cette position et la position symétrique qui constitue l'écart électronique. Il doit résulter de cet écart, une différence dans les aptitudes réactionnelles de A et de B, que l'on peut considérer

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 557.

comme correspondant à une différence de polarité plus ou moins prononcée des deux éléments liés, la polarité négative devant être attribuée à l'élément vers lequel est attiré le doublet de liaison. L'écart électronique paraît dépendre du nombre total d'électrons qui se trouvent sur les éléments directement liés et sur ceux immédiatement voisins (effet  $\alpha$  notable, effet  $\beta$  faible). Bien entendu, l'écart électronique ainsi défini indique le sens du phénomène, et tout au plus son ordre de grandeur.

On est ainsi conduit à envisager une structure multipolaire des composés organiques, qui paraît permettre d'interpréter bien des faits peu compréhensibles de la chimie organique, ainsi que certaines influences de solvants polaires et certains phénomènes de catalyse.

Nous espérons aussi que ces considérations pourront nous donner une règle pratique permettant d'apprécier les probabilités des réactions organiques selon les actions attractives ou répulsives qui résultent des polarités des éléments ou des groupements mis en jeu.

OPTIQUE. — Application à des mesures d'absorption d'un modèle simplifié de l'appareil de Jamin à faisceaux polarisés. Note de M. PIERRE BARCHEWITZ, présentée par M. A. Cotton.

Jamin (¹) avait donné, en 1868, la description d'un interféromètre à rayons polarisés composé de deux rhomboèdres de spath identiques. Les sections principales de ces deux spaths étaient dans un plan horizontal et leurs faces terminales parallèles. Entre eux était disposée une lame demi-onde dont les lignes neutres étaient à 45° du plan de section principale des spaths. L'ensemble était placé entre deux nicols servant de polariseur et d'analyseur.

Si l'on considère un rayon incident quelconque il se trouve dédoublé à la sortie du premier spath et grâce à l'emploi de la lame demi-onde et du deuxième spath, les deux rayons se recombinent, on analyse l'état vibratoire du rayon sortant du deuxième spath au moyen de l'analyseur.

L'interféromètre ainsi constitué permet d'obtenir des franges qui peuvent dégénérer en teinte plate si la différence de marche devient nulle (2).

<sup>(1)</sup> Jamin, Comptes rendus, 151, 1868, p. 814. La même combinaison optique a été retrouvée par M. Marcel Brillouin, qui l'a utilisée pour mettre en évidence de très petits angles de rotation.

<sup>(2)</sup> Cotton, Rev. d'Opt., 5, 1934, p. 154,

J'ai trouvé une autre application à ce dispositif expérimental: il peut servir à des mesures d'absorption en supprimant le polariseur, en interposant entre les deux spaths un écran de largeur convenable que l'on peut faire tourner légèrement autour d'un axe vertical. On observe deux plages d'égale intensité correspondant aux deux vibrations rectangulaires que peut transmettre le spath. On interpose alors sur un des faisceaux la substance à étudier et l'on repère sur l'analyseur les deux positions pour lesquelles il y a égalité d'éclairement, on peut ainsi déterminer des coefficients d'absorption (4).

J'ai trouvé depuis qu'on peut supprimer la lame demi-onde, pour cela les spaths étant réglés (sections principales dans un plan horizontal, faces terminales parallèles), on fait tourner l'un d'eux de 180° autour de la direction des rayons lumineux. Il y a toujours à la sortie du premier spath, décomposition du rayon incident en deux rayons polarisés à angle droit, ils se recombinent à la sortie du deuxième spath.

On obtient encore, mais seulement si la lumière est monochromatique, des franges ou une teinte plate si l'un des spaths est bien l'image de l'autre dans un miroir perpendiculaire à la direction de propagation des rayons incidents; mais dans ce cas il n'y a pas compensation entre les différences de marche introduites par les deux spaths et l'ordre d'interférence ne peut être nul. (On pourrait compenser ce retard en interposant sur un des rayons une lame isotrope ou cristalline d'épaisseur convenable).

Si l'on interpose alors entre les deux spaths l'écran convenablement découpé on peut faire encore des mesures d'absorption.

L'avantage de ce dispositif est qu'il supprime la lame demi-onde.

M. Cotton (loc. cit.) avait fait remarquer que l'interféromètre de Jamin pouvait être utilisé dans l'ultraviolet proche à condition de remplacer la lame de mica par un quartz perpendiculaire produisant une rotation de 90° des rayons interférents.

Le nouveau montage de ces spaths permet de même, sans avoir à employer de telles lames de quartz, de faire avec ces radiations ultraviolettes des mesures d'absorption. (On peut aussi faire dans l'ultraviolet des mesures interférentielles en employant des lames compensatrices transparentes dans cette région du spectre.)

<sup>(1)</sup> BARCHEWITZ, Rev. d'Opt., 5, 1934, p. 168.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — Les rayons restants de l'oxyde de magnésium. Note de M. Maurice Parodi, présentée par M. A. Cotton.

Nous nous sommes proposé de déterminer la longueur d'onde des rayons restants de MgO en utilisant une méthode indiquée par M. Born pour les cristaux cubiques du type NaCl. Comme les ions constituant le réseau de MgO sont bivalents, il a fallu modifier les formules employées par cet auteur.

Nous supposons entre deux ions placés à la distance r une énergie potentielle mutuelle de la forme

(1) 
$$\varphi(r) = \pm \frac{(2e)^2}{r} + \frac{b}{r^n}.$$

Dans cette formule c désigne la valeur absolue de la charge de l'électron, b une constante et n un exposant que l'on peut calculer, pour un cristal donné dont la densité est  $\rho$  et dont les éléments ont pour masses atomiques  $M_4$  et  $M_2$ , à partir de la compressibilité X par la relation

(2) 
$$n = 1 + \frac{3.496}{4} \frac{1}{X} 10^{-13} \left[ \frac{M_1 + M_2}{\rho} \right]^{\frac{1}{3}}.$$

Un calcul simple montre que la longueur d'onde  $\lambda_0$  correspondant à la fréquence principale est donnée, en  $\mu$ , par la relation

(3) 
$$\lambda_0 = 3, \text{ or } 5\sqrt{\frac{M_1 M_2}{\rho f_3(n)}},$$

où  $f_3(n)$  désigne une fonction qui va être définie.

La longueur d'onde du rayonnement restant est alors, en tenant compte d'une correction introduite par Försterling,

$$\lambda_{M} = \frac{\lambda_{0}}{\sqrt{1 + \frac{K}{2[\epsilon - K]}}},$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique statique et K un paramètre donné par la formule

$$K = \frac{10.78}{f_a(n)}.$$

L'expression de  $f_3(n)$  est

$$f_3(n) = (n-1) \frac{S_0'(n+2)}{S_0'(n) + \beta S_0''(n)} - \frac{2\pi}{S_0(1)}$$

 $S_0(1)$ ,  $S_0'(n)$ ,  $S_0''(n)$  étant des sommes prises par rapport au réseau, et dont M. Born a donné la définition. Dans cette expression  $\beta$  est inconnu, mais dans un réseau, à ions bivalents, du type étudié [en désignant par  $S_1(1)$ ,  $S_1'(n)$ ,  $S_1''(n)$  d'autres sommes prises par rapport au réseau et que M. Born à également définies], le coefficient d'élasticité  $C_{11}$  est donné par la relation

$$\mathbf{C}_{11} = \frac{4e^2}{6r_0^4} \mathbf{S}_0(\mathbf{I}) f_1(n) \qquad \text{avec.} \qquad f_1(n) = (n+2) \frac{\mathbf{S}_1'(n) + \beta \mathbf{S}_1''(n)}{\mathbf{S}_0'(n) + \beta \mathbf{S}_0''(n)} - 3 \frac{\mathbf{S}_1(\mathbf{I})}{\mathbf{S}_0(\mathbf{I})}.$$

La connaissance de  $C_{i+}$  nous permet de calculer  $f_i(n)$  et par suite  $\beta$ . Il est facile de montrer que l'expression de  $C_{i+}$  nous donne

(5) 
$$f_{i}(n) = \frac{1,168}{4} \text{ to}^{-13} C_{ii} \left( \frac{M_{i} + M_{2}}{\rho} \right)^{\frac{4}{3}}.$$

Nous avons appliqué les relations précédentes au cas de MgO, en prenant  $X=0.71.10^{-12}; M_1=24.32; M_2=16; \rho=3.64.$ 

La formule (2) donne

$$n = 4,03.$$

Comme  $C_{ii} = 28,84.10^{14}$ , il vient, à partir de (5),  $f_i(4,03) = 2,07$ Les valeurs des sommes, pour n = 4,03, sont les suivantes :

$$S'_{0}(n+2) = 6,54,$$
  $S'_{0}(n) = 8,87,$   $S''_{0}(n) = 4,86,$   $S'_{1}(n) = 7,11,$   $S''_{1}(n) = 2,25,$   $S_{0}(1) = 1,747,$   $S_{1}(1) = 3,226.$ 

On trouve  $\beta = -1,04$ . Nous avons pris  $\beta = -1$  et nous avons obtenu les résultats suivants :

$$f_3(n) = 2.35$$
,  $\lambda_0 = 20^{\mu}, 23$ .  $K = 4.58$ ,  $\lambda_M = 15^{\mu}, 85$ .

Dans une étude récente Barnes, Brattain, et Seitz (¹) ont exécuté des recherches très complètes sur Mg(). Ils ont constaté que le phénomène de la réflexion sélective se manifestait par une bande double. Le maximum le plus important correspond à une longueur d'onde de 15², 3. On voit que le calcul conduit à un résultat qui concorde bien avec ce fait expérimental (²).

<sup>(1)</sup> BARNES, BRATTAIN et SEITZ, Phys. Rev., 48, 1935, p. 582.

<sup>(\*)</sup> Il convient de rappeler que pour MgO les relations de Cauchy ne sont pas satisfaites.

A côté du maximum principal, ces auteurs ont constaté l'existence d'un maximum secondaire correspondant à une longueur d'onde  $\lambda' = 14^{\mu}$ , 8. Ce maximum doit provenir d'une fréquence de combinaison dont on peut justifier la présence en supposant anharmoniques les oscillations des ions autour de leurs positions d'équilibre. Born et Blackmann (') ont calculé cette fréquence dans le cas particulier d'une file de particules vibrantes de deux types, de masses  $M_4/N$  et  $M_2/N$  (N étant le nombre d'Avogadro) et de charges +e et -e. Cette fréquence est donnée en fonction de la fréquence principale  $\nu_0$  par la relation

 $u' = 
u_0 \frac{\sqrt{\overline{M}_1 + \sqrt{\overline{M}_2}}}{\sqrt{\overline{M}_1 + \overline{M}_2}}$ 

Born et Blackmann ont pensé que cette formule pouvait être utilisée dans le cas de réseaux dans l'espace du type NaCl. Ils l'ont fait avec succès pour des cristaux comme NaCl, KCl, .... Le facteur qui multiplie  $\nu_0$  étant indépendant de la charge des ions, nous avons appliqué la relation à MgO.

Nous avons trouvé  $\lambda' = 14^{\mu}, 47$ .

ÉLECTROOPTIQUE. — Biré fringence électrique de l'azote comprimé. Note de M. Henri Bizette, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avons repris les mesures de Bruce (²) et de Breazeale (³) concernant la biréfringence électrique de l'azote comprimé. Le gaz a été étudié sous des pressions atteignant 150 kg/cm² et soumis à des champs de l'ordre de 160000 volts/cm; la biréfringence a été mesurée en lumière blanche par la méthode de Forest-Palmer. Nous avons trouvé pour la constante de Kerr un nombre environ deux fois plus petit que celui annoncé par les physiciens américains et bien plus petit aussi que celui que l'on calcule théoriquement à partir de la formule Langevin-Born. Ce résultat doit être rapproché de celui obtenu par Guillien (⁴) pour la biréfringence électrique de l'azote liquide.

Nous trouvons que la constante de Kerr de l'azote gazeux, ramenée à

<sup>(1)</sup> M. Born et E. Blackmann, Zs. Physik, 82, 1933, p. 551.

<sup>(2)</sup> Physical Review, 44, 1933, p. 682.

<sup>(3)</sup> Physical Review, 48, 1935, p. 237.

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 1840.

une atmosphère, pour la radiation o<sup>u</sup>, 578 de l'arc au mercure et à la température de 22° C., a sensiblement pour valeur

$$B = 0.02_{h} \times 10^{10}$$
.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur le diagramme de solidification des alliages cuivreétain. Note (1) de MM. W. Broniewski, J. T. Jablonski et St. Maj, présentée par M. Henry Le Chatelier.

L'étude des équilibres à la solidification des alliages cuivre-étain, entreprise pour la première fois par M. Henry Le Chatelier (1895), avait été reprise bien des fois, particulièrement par MM. Heycock et Neville (1897), Giolitti et Tavanti (1908), Hoyt (1913), Haughton (1921), Bauer et Vollenbruck (1922), Isihara (1924) et Raper (1927). Ces recherches diffèrent entre elles très sensiblement dans l'interprétation de la partie la plus importante du diagramme, correspondant à l'équilibre des phases  $\beta$  et  $\gamma$ , ce qui pouvait être dû à la lenteur extrême dans l'établissement des équilibres qui ne parvenaient pas à se stabiliser pendant l'analyse thermique au refroidissement. Nous avons donc cru utile d'entreprendre l'analyse thermique à l'échaussement, après homogénéisation de ces alliages par un recuit approprié.

Les échantillons, contenant moins de 38 pour 100 d'étain, étaient recuits pendant 500 heures à 400°, les autres pendant 2000 heures à 200°. L'échauffement se faisait au four à résistance électrique à une vitesse de 5 à 10° par minute. Les courbes température-temps furent enregistrées par l'appareil Le Chatelier-Broniewski (1912), qu'on montait en galvanomètre double pour l'étude des points critiques par la méthode Roberts-Austen.

Les résultats de notre étude sont reproduits sur les figures suivantes :

## Points singuliers:

Tempér	802°.	752°.	680°.	655°.	645°.	598°.	585°.	525°.	410°.	223°.
Pour 100	(12	Cu <sup>4</sup> Sn	Cu <sup>3</sup> Sn	42	35	34	×14	15	42	61
								. 28,5		
en poids.	26	-	***	-	-		Cu <sup>4</sup> Sn	Cu <sup>4</sup> Sn	93	

La présence des combinaisons Cu<sup>4</sup> Sn, Cu<sup>3</sup> Sn et Cu<sup>3</sup> Sn<sup>2</sup> peut être constatée sur le diagramme.

<sup>(1)</sup> Séance du 20 janvier 1936.

Le composé  $Cu^4Sn$  se solidifie à  $752^\circ$ , en formant, au solidus des solutions solides étendues avec le cuivre (phase  $\beta$ ) et avec l'étain (phase  $\gamma$ );

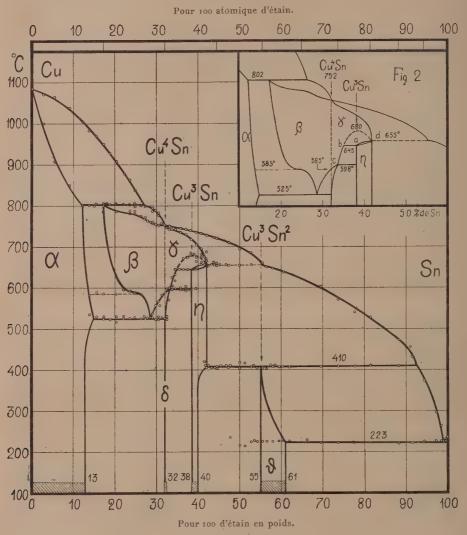


Fig. 1.
Diagramme de fusion des alliages cuivre-étain.

il subit vers 585° une transformation allotropique, qui le rend beaucoup moins apte à dissoudre les constituants voisins (phase è). Cette transfor-

mation, analogue à celle des aciers en A<sup>3</sup>, a pour effet la formation d'un eutectoïde, comparable à la perlite, à 28,5 pour 100 d'étain.

Le composé Cu<sup>3</sup> Sn se forme à partir de l'alliage solide, en devenant stable au-dessous de 645°. Pour les alliages de composition intermédiaire entre les points a et b (fig. 2), le dépôt du composé Cu<sup>3</sup> Sn produit un changement de concentration de la solution solide primitive suivant la ligne abc. Le point c correspond à la solution solide limite de l'étain dans le composé Cu<sup>4</sup> Sn et subit vers 598° la transformation allotropique de ce composé. Les alliages entre les points a et d correspondent à des solutions solides de l'étain dans le composé Cu<sup>3</sup> Sn et se forment entre 645 et 655° (phase  $\eta$ ).

A cette formation de Cu<sup>a</sup> Sn en état d'équilibre stable paraît se superposer sa précipitation à l'état d'équilibre labile, due à une dissociation partielle dans la phase  $\gamma$ 

Cu<sup>3</sup>Sn : ⇒ Cu<sup>4</sup>Sn + solution solide limite γ.

De cet alliage pseudo-binaire (Rooseboom et Aten, 1905) peut se déposer celui des trois constituants dont la limite de solubilité se trouve dépassée et se dépose effectivement la combinaison Cu<sup>3</sup>Sn, à l'état d'équilibre labile, à des températures limitées par la ligne pointillée bd, pourvue d'un maximum vers 680° (fig. 2).

Les alliages entre 55 et 61 pour 100 d'étain (phase 3) apparaissent hétérogènes après solidification en quelques heures et ne sont rendus homogènes que par un recuit à 200° dépassant neuf mois.

Ce diagramme s'accorde sensiblement avec les résultats de l'étude des propriétés physiques de ces alliages à la température ordinaire (¹).

CHIMIE PHYSIQUE. — Les variétés cristallines des nitrites hydratés de baryum et de strontium : l'hydrate (NO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>Sr,4H<sup>2</sup>O. Note (<sup>2</sup>) de M. Jean Burrau, présentée par M. Georges Urbain.

Les mesures cristallographiques, les observations que l'on possède sur les nitrites de baryum et de strontium monohydratés s'accordent pour

<sup>(1)</sup> Broniewski et Hackiewicz, Comptes rendús, 187, 1928, p. 651; Revût de Métallurgie, 25, 1928, p. 671; 26, 1929, p. 20.

<sup>(2)</sup> Séance du 20 janvier 1936.

leur attribuer, dans les conditions ordinaires de température, la forme de pyramides hexagonales. Comme les divers observateurs ont préparé leurs sels, soit par calcination des nitrates, soit par double décomposition, on peut craindre que l'effet des impuretés sur l'orientation de la forme cristalline du sel ne soit pas entièrement éliminé; on peut douter, en particulier, de l'existence de (NO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>Ba, H<sup>2</sup>O rhomboïdal signalé par Fisher (') et Nicklès (<sup>2</sup>) et de (NO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>Sr, H<sup>2</sup>O octaédrique d'après Hampe (<sup>3</sup>) et Eppler (<sup>4</sup>) ou cubique d'après Winchell (<sup>5</sup>).

Nous avons préparé des nitrites purs par action des produits d'oxydation catalytique de l'ammoniac sur des solutions d'hydroxyde de baryum ou de strontium: la concentration sous vide, et en l'absence de gaz carbonique, des solutions exactement neutralisées fournit  $(NO^2)^2$  Ba,  $H^2O$  et  $(NO^2)^2$  Sr,  $H^2O$  sous la forme de pyramides hexagonales; c'est encore cette variété qui est précipitée des solutions concentrées par addition d'éthanol à température ambiante.

L'étude des systèmes binaires nitrite alcalino-terreux-eau permet d'apporter de nouvelles précisions.

Ainsi le système  $(NO^2)^2$ Ba, eau comprend une branche de dépôt de glace avec eutectique glace,  $[(NO^2)^2$ Ba,  $H^2O]$  hexagonal, de coordonnées c=20,35 pour 100,  $t=-5^\circ,8$ , puis une branche curviligne (dépôt de nitrite monohydraté hexagonal) qui s'arrête à c=52 pour 100,  $t=40^\circ$ . Au delà de 40° et jusqu'à 114°,8 (ébullition des solutions sous  $763^{\rm mm}$ ) s'étend une branche rectiligne d'équation c=0,400 t+36, où c désigne la concentration en grammes de sel anhydre pour 100° de solution, pour laquelle le sel en excès est encore  $(NO^2)^2$ Ba,  $H^2O$ , mais sous forme de prismes rhomboïdaux. Le sel monohydraté, chauffé en tube scellé, laisse apparaître une phase liquide à 116°, température de transformation péritectique en sel anhydre. Enfin le nitrite anhydre fond à 267° (corrigé), soit 50° au-dessus de la température communément admise, puis se décompose sensiblement dès 270°.

La température de transformation d'une variété en l'autre a été obtenue par intersection des courbes de solubilité : la transformation est confirmée par l'examen microscopique du sel et une brusque variation dans la courbe

<sup>(1)</sup> Fisher, Annales de Poggendorf, 74, 1848, p. 115.

<sup>(2)</sup> Nickles, Annuaire de Milon et Reiset, 1849, p. 103.

<sup>(3)</sup> HAMPE, Annales de Liebig, 125, 1862, p. 334.

<sup>(1)</sup> EPPLER, Zeitschrift für Krystallographie, 30, 1898, p. 134.

<sup>(5)</sup> Winchell, Elements of Optical Mineralogy, London, 1931.

densité concentration. Les phénomènes de sursaturation, la petitesse de l'effet thermique, la lenteur du passage d'une forme à l'autre ne permettent pas l'observation thermométrique directe.

Nos observations sur le diagramme  $(NO^2)^2$  Sr, eau, nous ont permis de mettre en évidence et d'isoler pour la première fois l'hydrate  $(NO^2)^2$  Sr,  $4H^2O$  qui appartient au système cubique. Ce sel subit à  $15^\circ$  une transformation péritectique en sel à  $1H^2O$  qui appartient au système hexagonal. Les branches de dépôt pour ces sels sont rectilignes. Entre  $-8^\circ$ ,8 et  $15^\circ$  on a c=0.545t+31.3; entre  $15^\circ$ ,0 et  $100^\circ$  on a c=0.1916t+36.75 et les coordonnées de l'eutectique glace, sel à  $4H^2O$ , puis du point de transition sont  $t=-8^\circ$ ,8, c=26.4 pour 100 et  $t=15^\circ$ ,0, c=39.55 pour 100. Il est impossible d'attribuer un point de fusion au sel anhydre en raison de la décomposition qu'il subit par chauffage.

En définitive il existe bien pour  $(NO^2)^2$ Ba,  $H^2O$  deux formes cristallines: les divers expérimentateurs n'ont pas toujours pu quitter la branche rectiligne métastable au-dessous de 40°. Quant au nitrite de strontium il apparaît que l'analyse chimique incomplète du sel a pu laisser attribuer au monohydrate des propriétés qui appartiennent au quadrihydrate que nous avons mis en évidence.

CHIMIE PHYSIQUE. — Cinétique de l'oxydation de sphérules et de poudres métalliques. Note de M. Gabriel Valensi, présentée par M. Georges Urbain.

1. Des calculs analogues à ceux que j'ai développés (') pour les fils de métaux divalents permettent, quand l'oxyde est protecteur, d'envisager aussi la cinétique de l'oxydation de sphérules.

Conservons les notations de la Note précitée. La loi de Fick pose en régime

$$\frac{dm}{dt} = \mu \frac{\partial x}{\partial r} 4\pi r^2 \frac{\mathbf{M}}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \mathbf{D}}.$$

Intégrons, à un instant donné, en faisant x = 0 pour  $r = r_2$  et x = H pour  $r = r_4$ ,

$$\frac{dm}{dt} = \frac{3 \,\mathrm{M} \,\mu \,\mathrm{H}}{\mathrm{D} \,r_0^2} \, \frac{1}{r_0 - r_0},$$

<sup>(1)</sup> G. VALENSI, Comptes rendus, 201, 1935, p. 602.

 $r_0/r_2$  et  $r_0/r_1$  s'obtiennent, en fonction de m, au moyen des deux équations

$$\frac{r_0^3 - r_2^3}{r_2^3} = \frac{m}{1 - m} \quad \text{et} \quad \frac{r_0^3 - r_2^3}{r_1^3 - r_2^3} = \frac{1}{\Delta}.$$

D'où, tous calculs faits,

$$\frac{dm}{dt} = \frac{3\operatorname{M}\mu\operatorname{H}}{\operatorname{D}r_{0}^{2}} \frac{1}{(1-m)^{\frac{4}{3}} - [1+(1-\Delta)m]^{\frac{4}{3}}}.$$

Une seconde intégration fournit la marche de la réaction (m = 0 pour t = 0)

$$\frac{2 M \mu H}{D r_0^2} t = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - \sqrt[3]{(1 - m)^2} - \frac{1}{\Delta - 1} \sqrt[3]{[1 + (\Delta - 1)m]^2}$$

ou, en introduisant le coefficient  $\alpha = 2.16^2$ , D' $\mu$ H/M',

$$\frac{\Delta}{\Delta - 1} = \sqrt[3]{(1 - m)^2} - \frac{1}{\Delta - 1}\sqrt[3]{[1 + (\Delta - 1)m]^2} = \frac{\mathrm{MM}'\alpha}{256\,\mathrm{DD}'r_0^2}\,t.$$

Par exemple, pour des sphérules de nickel de rayon initial  $r_0$  cm, la fraction oxydée m au bout de t heures, à la température absolue T et sous la pression de  $760^{mm}$  d'oxygène, serait donnée par l'équation

(i) 
$$F(m) = 2,47i - \sqrt[3]{(i-m)^2} - i,47i\sqrt[3]{(i+o,68m)^2} = \frac{38,14}{r_0^2}e^{-\frac{22190}{T}}t.$$

La vérification directe, au moyen de petites billes spécialement calibrées, est actuellement à l'étude.

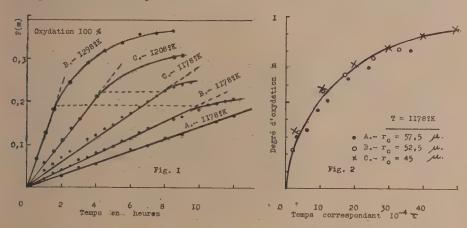
2. Les essais réalisés se rapportent à du nickel pulvérisé.

Il peut paraître hasardeux d'appliquer une théorie établie pour des sphères, à des grains dont le microscope révèle la forme capricieuse. Les expériences sont cependant reproductibles et vérifient l'équation (1), moyennant certaines spécifications.

1º Préparation. — Une barre de nickel à 99,6 pour 100 a été réduite en limaille avec une lime demi-douce de 12 pouces. Le produit a été roulé 48 heures dans un broyeur à billes de grès, puis fractionné par tamisages. Les portions moyennes correspondent à des diamètres approximatifs 115 ± 5\mu (A); 105 ± 5\mu (B); 90 ± 10\mu (C).

2° Variation chronométrique de la fonction F(m) (fig. 1). — Jusqu'à un taux de transformation d'au moins 85 pour 100, F(m) varie bien proportionnellement au temps. Les ralentissements observés ensuite s'expliquent par l'inégalité des grains; les plus actifs cessent d'influencer la marche de la réaction, dès qu'ils sont saturés. D'ailleurs pour une même

poudre, les écarts se manifestent à partir d'un degré d'oxydation qui est indépendant de la température.



3° Coefficients angulaires. — Les pentes C des droites F(m) = Ct. sont proportionnelles à  $e^{-\frac{22120}{T}}$ ;

Fraction B,

$$\frac{C_{1298}}{C_{1178}} = 5,8, \qquad \frac{e^{-\frac{22120}{1208}}}{e^{-\frac{22420}{1178}}} = 6;$$

Fraction C,

$$\frac{C_{1208}}{C_{1478}} = 1.8, \qquad \frac{e^{-\frac{22210}{1208}}}{e^{-\frac{22220}{1478}}} = 1.7.$$

Cependant, le facteur n'est pas égal à  $38,14/r_0^2$ , comme le voudrait la formule (1). C'est sans doute ainsi que se traduit le manque de sphéricité. On peut alors définir, pour chaque poudre, un paramètre

$$\rho_0 = \sqrt{\frac{38.11}{C}e^{-\frac{22420}{T}}},$$

indépendant des conditions, et que j'appellerai le rayon de la sphère équivalente. Fixé par une seule expérience, et substitué à  $r_0$  dans l'équation (1), il la rend applicable à tous les cas.

(A) 
$$r_0 = 57^{\mu}, 5$$
,  $\rho_0 = 37^{\mu}$ ; (B)  $r_0 = 52^{\mu}, 5$ ,  $\rho_0 = 32^{\mu}$ ; (C)  $r_0 = 45^{\mu}$ ,  $\rho_0 = 25^{\mu}, 5$ .

4° Enfin, comme pour les fils, une loi des temps correspondants exprime que toutes les poudres d'un même métal s'oxydent identiquement en fonction du rapport  $t/\rho_0^2$ . Est-ce encore vrai en prenant pour variable  $\tau = t/r_0^2$ ? La dispersion observable sur la figure 2 dénote une approximation assez grossière.

CHIMIE PHYSIQUE. — La constitution des oximes et leur spectre d'absorption dans le proche infrarouge. Note de M<sup>me</sup> Marie Freymann et M. René Freymann, présentée par M. Aimé Cotton.

Des recherches sur les spectres d'absorption ultraviolets des oximes ont conduit M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et ses élèves (†) à admettre pour ces substances l'existence de deux formes en équilibre

Or des travaux antérieurs (²) nous avaient indiqué la possibilité de déceler la présence de groupements OH ou NH dans une molécule par l'existence de bandes d'absorption infrarouges situées respectivement vers o<sup>4</sup>,96 et 1<sup>4</sup>,04 environ. M<sup>4</sup> Ramart-Lucas nous ayant prêté diverses oximes déjà étudiées dans l'ultraviolet, nous en avons enregistré les spectres d'absorption entre o<sup>4</sup>,8 et 1<sup>4</sup>,2 environ. Deux conclusions résultent de cette étude:

1° Équilibre entre les formes (1) et (II). — Pour les oximes de la diéthylcétone, de la méthylpropylcétone et de la méthylisobutylcétone, étudiées à l'état liquide sous une épaisseur de 5 ou 2° , on observe une bande vers 9668 Å (3): il s'agit de l'oscillation (OH) que l'on observe d'autre part, dans les alcools, à 9631 Å; la présence de l'azote déplace légèrement la bande (OH) vers les grandes longueurs d'onde. Nous avons d'ailleurs vérifié que cette bande (OH) disparaît quand on benzyle l'oxime de la pro-

<sup>(4)</sup> M<sup>me</sup> P. Ramart-Lucas et M<sup>me</sup> M. Grumez, *Bull. Soc. Chim.*, 4° série, 53, 1933, p. 14 et 753; M<sup>me</sup> P. Ramart-Lucas et M<sup>me</sup> M. Bruzau, *Bull. Soc. Chim.*, 4° série, 53, 1933, p. 135; M<sup>me</sup> P. Ramart-Lucas et Hoch, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1387.

<sup>(2)</sup> R. Freymann, Ann. Phys., 20, 1933, p. 243; M<sup>me</sup> M. Freymann, R. Freymann et P. Rumpf, Journ. Phys., 7, 1936, p. 30.

<sup>(3)</sup> Nous avons également observé vers 0,91 et 14,01 les bandes bien connues caractéristiques des liaisons carbone-hydrogène.

piophénoxime et de la benzaldoxime. Pour les oximes citées plus haut, la bande (NH) n'apparaissant pas sensiblement, on peut dire que lu forme (I) doit être nettement prédominante.

Par contre, nous avons observé pour l'oxime de la diméthylbutylacétophénone (à l'état fondu à 162° C., épaisseur 2° non seulement la bande (OH) mais une bande nette à 10335 Â qui doit être attribuée à l'oscillation (NH). De même, l'oxime de la diméthyltétralone (solution dans C²H³OH 30 pour 100; température 32° C.; épaisseur 2° nontre une bande intense à 10561 Â due également à l'oscillation (NH); dans les deux cas, les bandes envisagées sont nettement distinctes des bandes (CH) et ne pourraient être attribuées à ces oscillations. Nous sommes donc en droit de conclure à l'existence d'un équilibre entre les formes (I) et (II) pour les oximes de la diméthylbutylacétophénone et de la diméthyltétralone. D'après l'intensité de la bande (NH) il semble que pour cette dernière substance la forme (II) doit exister en quantité notable.

2° Phénomènes d'associations moléculaires. — Pour toutes les oximes étudiées la bande (OH) est très peu intense à la température ordinaire. Par contre, en étudiant les oximes de la méthylpropylcétone et de la méthylisobutylcétone à différentes températures comprises entre 20 et 135° C., nous avons observé un accroissement considérable de l'intensité de la bande avec la température; c'est ce qu'indique le Tableau I qui donne approximativement les intensités relatives de la bande (OH) à différentes températures.

## 

Il s'agit d'un phénomène signalé depuis longtemps (¹) par l'un de nous pour les alcools et les acides : l'augmentation d'intensité de la bande (OH) est liée à la destruction des associations moléculaires lorsque la température s'élève; ce phénomène est particulièrement net pour les composés renfermant le groupement OH.

En résumé, cette étude a confirmé d'une part l'existence d'un équilibre

<sup>(1)</sup> R. FREYMANN, Complex rendus, 195, 1932, p. 39; Ann. Phys., 20, 1933, p. 243.

entre deux formes d'oximes, comme l'admet M<sup>me</sup> Ramart-Lucas, et a montré d'autre part que les oximes, comme les alcools ou les acides, présentent des phénomènes d'associations moléculaires.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur le moment électrique du pentachlorure de tantale et la structure des composés AX<sup>®</sup>. Note de M. **Henri Moureu**, présentée par M, Marcel Delépine,

Il n'est pas encore établi de façon absolue que les composés du type AX<sup>5</sup> possèdent un moment électrique permanent. Bien que l'on ait trouvé une valeur appréciable pour le pentachlorure d'antimoine SbCl<sup>5</sup> (¹), un doute a subsisté longtemps sur l'un des composés les plus connus de la série : le pentachlorure PCl<sup>5</sup>. Un intéressant travail de P. Trunel (²) vient de montrer récemment que ce dernier composé devait, lui aussi, être considéré comme polaire et ces résultats, joints à ceux que j'apporte moi-même sur le pentachlorure TaCl<sup>5</sup>, laissent supposer que les molécules AX<sup>6</sup> doivent présenter effectivement un moment électrique permanent.

L'étude expérimentale, effectuée avec P. Trunel que je remercie vivement, a porté sur des échantillons de pentachlorure de tantale purifié par distillation et provenant de l'action, vers  $500^{\circ}$ , du chlore chargé de vapeurs de tétrachlorure de carbone sur de l'anhydride tantalique; celui-ci avait été lui-même privé de ses impuretés et, en particulier, du niobium, par transformation intermédiaire en fluotantalate. La détermination du moment électrique a été effectuée par des mesures de réfraction moléculaire et de polarisation totale à température constante ( $t=25^{\circ}$ ), en utilisant comme dissolvant le sulfure de carbone pur dans lequel le pentachlorure TaCl<sup>5</sup> présente une solubilité faible mais appréciable. Les résultats des mesures sont rassemblés dans les tableaux ci-après dans lesquels les notations employées ont les significations suivantes :

```
f2, fraction moléculaire du corps dissous;
```

 $\mathrm{P_2}$  et  $\mathrm{RM}_{\mathrm{D.2}},$  les polarisation et réfraction moléculaires du pentachlorure.

 $M_{1,2}$ , masse moléculaire moyenne de la solution  $(M_1 f_1 + M_2 f_2)$ ;

 $n_D^{25}$ , indice de réfraction de la solution à 25° pour la raie D;

ε²5, constante diélectrique de la solution à 25°, mesurée en haute fréquence (λ = 100<sup>m</sup>);
P<sub>4,2</sub> et RM<sub>D4,2</sub>, respectivement les polarisation totale et réfraction moléculaire des solutions de densité d;

<sup>(1)</sup> BERGMANN et ENGRL, Zeit. Phys. Chem., B, 13, 1931, p. 232.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 202, 1936, p. 37.

$f_2.10^{\circ}$ .	M <sub>1,2</sub> .		$n_{\rm D}^{25}$ .	$d_{+}^{25}$ .	RMD1.2.	. I	RM <sub>D.2</sub> .
ö	76,120		1,6233	1,2562	21,376		_
873	76,367		1,6234	1,2592	21,397		45,8
1596	. 76,571		1,6235	1,2616	21,416	l	46,3
2397	76,797		1,6236	1,2643	21,436	·	46,3
3584	77, 133		1,6238	1,2684	21,466	. 1	46,6
$f_2.10^6$ .	M1.2.		€25.	$d_4^{25}$ .	P <sub>1.2</sub> .		P2.
'0	76,120		2,633	i,2562	21,358		~
2116	76,718	4	2,642	1,2634	21,480	5	78,9
3067	76,987		2,646	1,2666	21,534		78,9
3472	77,101		2,649	 1,2680	21,568	8	31,8
4038	77,261		2,652	1,2699	21,605	8	82,5
4257	77,323		2,653	1,2707	\$1,618	8	82,5

En construisant les courbes représentant respectivement les variations de la polarisation  $P_2$  et de la réfraction moléculaire  $RM_{0.2}$  en fonction de la concentration  $f_2$ , et en les extrapolant jusqu'à une dilution infinie, on trouve qu'à 25° la réfraction moléculaire tend vers  $45^{cm^2}$ , 8, tandis que la polarisation totale tend vers  $76^{cm^2}$ .

Ceci implique l'existence pour le pentachlorure TaCl<sup>5</sup> d'un moment électrique permanent. Le calcul, par la formule de Debye, donne, en négligeant la polarisation infrarouge, la valeur

$$\mu = 6,01273 \times 10^{-18} \sqrt{(76 - 45,8)298}$$
 soit 1,2D.

L'existence d'un moment électrique chez les composés AX<sup>5</sup> oblige, pour représenter ces corps, l'abandon de toute formule symétrique. Cette dissymétrie pourrait être créée par un mode de liaison différent de l'atome A avec certains atomes X (existence de 2 liaisons par singlets, ou d'une liaison hétéropolaire AX<sup>4</sup>, X<sup>-</sup>). La première formule, peu conforme aux notions récentes précisées par London sur la liaison homéopolaire, paraît en outre difficile à admettre, si ce n'est comme forme transitoire, car les trois pentachlorures étudiés devraient être paramagnétiques, ce qui est contraire à la réalité. La formule ionique, proposée par Langmuir pour PCl<sup>5</sup>, ne me semble pas rendre très bien compte de la dissociation des perhalogénures, ni de leur très faible conductibilité électrique à l'état fondu. Elle reste toutefois à envisager.

On peut admettre en second lieu, comme le fit Lewis pour PCI<sup>o</sup>, que le mode de liaison se fait dans tous les cas par doublets, et que l'atome A possède une coque décaélectronique comportant cinq liaisons homéopo-

laires; le moment électrique proviendrait alors de ce que les diverses liaisons AX seraient orientées différemment dans l'espace, la force de ces liaisons pouvant varier suivant que celles-ci se font avec des électrons s, p ou d. Différents modèles stéréochimiques peuvent être envisagés (pyramide à base pentagonale dont le sommet est occupé par l'atome A, pyramide à base carrée dont les cinq sommets sont occupés par les atomes X, tandis que l'atome A est situé en un point de la hauteur, etc.). Des expériences se poursuivent en vue d'essayer de choisir entre les diverses manières de voir qui viennent d'être succinctement exposées.

CHIMIE GÉNÉRALE. — Sur les limites et les vitesses de détonation de quelques mélanges gazeux. Note de MM. Jean Breton et Paul Laffitte, présentée par M. H. Le Chatelier.

Nous avons exposé (¹) le principe de la méthode à l'aide de laquelle nous avons entrepris de déterminer les limites de détonation d'un certain nombre de mélanges gazeux et nous avons en même temps donné les résultats obtenus avec des mélanges à base d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Les résultats rapportés dans la présente Note sont relatifs à la détonation de divers mélanges combustibles pour lesquels nous avons déterminé la limite inférieure  $(L_i)$  et la limite supérieure  $(L_s)$  de détonation  $(^2)$ . Nous avons également mesuré la vitesse de l'onde explosive pour un grand nombre de concentrations comprises entre les deux limites. Mais nous n'indiquerons ici cette vitesse que pour quelques mélanges caractéristiques pour lesquels elle est soit maxima  $(V_m)$ , soit minima  $(V_m)$ . Enfin nous avons étudié l'influence de quelques facteurs sur les limites de détonation.

Mélanges propane-oxygène et iso-butane-oxygène. -- Les résultats obtenus sont les suivants:

$$C^{3}H^{8} - O^{2} \begin{cases} L_{i} = 3, 1 - 3, 2; & L_{s} = 36, 9 - 37, 0; \\ V_{M} (m/sec) = 2648 (31.^{0}/_{0} C^{3}H^{8}); \end{cases}$$

$$C^{4}H^{10} - O^{2} \begin{cases} L_{i} = 2, 8 - 2, 9; & L_{s} = 31, 3 - 31, 4; \\ V_{M} = 2600 (22.^{0}/_{0} C^{4}H^{10}). \end{cases}$$

Pour ces mélanges la courbe des vitesses de détonation en fonction de la

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 199, 1934, p. 146.

<sup>(\*)</sup> Ces limites sont définies par la concentration volumétrique du gaz combustible dans l'air ou l'oxygène.

concentration présente un maximum peu éloigné de la limite supérieure. Au voisinage immédiat des 2 limites, la vitesse décroît brusquement comme pour les mélanges précédemment examinés (H²-Air, H²-O², CO-O², etc.).

Mélanges acétylène-oxygène et acétylène-air. — Les résultats obtenus sont les suivants:

$$\begin{array}{c} C^{2}H^{2}-O^{2} \left\{ \begin{array}{l} L_{t}\!=\!3,5\!-\!3,6; \quad L_{s}\!=\!92\!-\!93; \\ V_{M}(m/sec)\!=\!2950 \quad 50^{0}/_{0} C^{2}H^{2}); \\ V_{m}(m/sec)\!=\!192\overline{3}(90^{0}/_{0} C^{2}H^{2}); \\ C^{2}H^{2}-Air \left\{ \begin{array}{l} L_{t}\!=\!4,0\!-\!4,2; \quad L_{s}\!=\!50\!-\!51; \\ V_{M}(m/sec)\!=\!2011(15^{0}/_{0} C^{2}H^{2}); \\ V_{m}(m/sec)\!=\!1722(35^{0}/_{0} C^{2}H^{2}). \end{array} \right. \end{array}$$

Ces mélanges sont caractérisés par la grande étendue de leur domaine de détonation. En outre, à l'intérieur des limites, les courbes des vitesses en fonction de la concentration présentent un maximum et un minimum, particularité que nous n'avons observé avec aucun autre mélange.

Mélanges ammoniac-oxygène. — Les limites sont les suivantes :

$$NH^3 - O^2 : L_i = 25, o - 25, 4; L_s = 75, 4 - 76, o.$$

La vitesse de détonation varie d'une manière sensiblement proportionnelle à la concentration, sauf au voisinage des limites où elle croît très rapidement, contrairement à ce qui a lieu pour les autres mélanges étudiés.

Mélanges éther-oxygène et éther-air. — Pour les premiers de ces mélanges la limite supérieure n'a pu être déterminée, car elle n'est pas encore atteinte pour une concentration correspondant à la tension de vapeur de l'éther à la température ordinaire. Les résultats sont les suivants:

Éther-oxygène: 
$$L_i = 2.6 - 2.7$$
.  
Éther-air:  $L_i = 2.7 - 2.8$ ;  $L_s = 4.5 - 4.6$ ;  $V_M (m/sec) = 1780 (4.1 \% C^s H^{10} O)$ .

Influence de divers facteurs sur les limites de détonation. — Une élévation de la pression initiale accroît le domaine de détonation comme le montrent les résultats suivants relatifs aux mélanges H<sup>2</sup>— O<sup>2</sup> et H<sup>2</sup>— Air:

La présence de petites quantités d'hydrogène abaisse considérablement

la limite inférieure de détonation des mélanges CO — O<sup>2</sup> comme on peut le voir d'après les chiffres du tableau suivant :

Enfin des expériences sur l'influence de petites quantités de plomb tétraéthyle ont permis de conclure que la présence de cet antichoc n'avait aucune action sensible sur les limites de détonation.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Méthode rapide pour apprécier le taux de gaz carbonique dans les atmosphères gazeuses. Note de MM. André Kling et Maurice Rouilly, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Au cours d'une étude portant sur un problème pratique s'est imposée à nous la nécessité de faire surveiller, par le premier venu, le moment où, dans un local surpeuplé, la teneur en CO<sup>2</sup> atteignait un taux déterminé, en particulier le taux limite au-dessus duquel, en atmosphère riche en vapeur d'eau, la respiration des occupants commençait à se trouver gênée. A cet effet nous avons mis au point une méthode que nous allons indiquer et qui, dans son application, s'est ensuite révélée susceptible, non seulement de fonctionner en tant que méthode détectrice d'un taux maximum déterminé de CO<sup>2</sup>, mais encore comme méthode de dosage de ce gaz dans une atmosphère.

En tout état de cause, le seul procédé réellement efficace pour fixer CO<sup>2</sup> consiste toujours à le faire absorber par une solution alcaline. Mais, étant donné les conditions dans lesquelles se présentait à nous le problème à résoudre, il ne pouvait être question, une fois terminée cette absorption, d'en évaluer la quotité par un titrage alcalimétrique. Nous avons pensé que l'étude de la loi suivant laquelle se réalisait la saturation d'un volume constant d'une solution titrée alcaline, par le CO<sup>2</sup> contenu en des atmosphères où il se trouverait à des concentrations variables, nous fournirait sans doute le moyen que nous recherchions.

Nous avons donc tout d'abord vérifié que cette saturation s'effectuait bien suivant le mécanisme que nous supposions et qui est le suivant : au début, la solution alcaline (') se trouvant à son maximum de concentration, pourvu que le barbotage du mélange gazeux qu'on y fait passer ne soit pas

<sup>(4)</sup> Concentrations de l'ordre de N/100 à N/10000.

trop rapide, la totalité de CO<sup>2</sup> qui s'y trouve contenu est intégralement retenue. Mais, peu à peu, le taux de l'alcalinité s'abaissant, la rétention de CO<sup>2</sup> se réalise de moins en moins complètement et lorsque tout l'alcali a été transformé en carbonate neutre la fixation du CO<sup>2</sup> devient de plus en plus incomplète, puisque la formation du bicarbonate de soude est conditionnée par la réaction d'équilibre

$$CO^3 Na^2 + CO^2 \Rightarrow 2CO^3 NaH$$
,

les états de cet équilibre dépendant de la concentration du milieu en CO3 Na2 et CO2, de la température, etc. Ce n'est donc qu'une fraction du volume du CO2 ayant traversé la solution sodique qui y demeure fixée. Cette fraction, bien que sous la dépendance de la vitesse de passage du gaz dans la solution chargée de la retenir, est néanmoins sensiblement constante si les conditions opératoires sont maintenues, elles aussi, suffisamment constantes. Et de fait si, dans 25<sup>cm³</sup> d'une solution de NaOH, à N/1000, teintée à la phtaléine du phénol, contenus dans un barboteur de type et de dimensions convenables, on fait passer, à vitesse constante, des courants d'air dans lesquels des proportions de CO2 s'échelonnent, par paliers de 0,1 pour 100, entre 0,5 et 0,6 pour 100 en volumes, on constate que, pour chacun de ces mélanges gazeux, pris individuellement, le virage se produit toujours après passage de volumes dont les valeurs sont constantes, au degré d'approximation de l'ordre du 1/100° et, qu'en outre, si l'on construit la courbe des volumes gazeux à faire passer pour obtenir le virage en fonction de la concentration du CO<sup>2</sup>, cette courbe représente une branche d'hyperbole qui, lorsqu'elle a été tracée, permet, par lecture du volume gazeux nécessaire à provoquer le virage, de remonter au taux de CO2 de l'atmosphère qui l'a provoqué.

Pour des atmosphères de titres en CO<sup>2</sup> supérieurs à 4 pour 100, il sera commode d'employer des solutions NaOH N/500, N/300, N/100 et, pour chacune d'elles, d'établir une courbe d'étalonnage correspondante. Lorsqu'il s'agira d'apprécier des taux en CO<sup>2</sup> inférieurs à 0,5 pour 100, le mieux sera de diminuer le volume de la solution N/1000 et de la ramener de 25 à 5<sup>cm²</sup> (¹). En outre, lorsque ce taux s'abaissera au-dessous de 0,1

<sup>(1)</sup> Les courbes correspondant aux titres de Na OH N/1000, N/500, N/250, ....établies avec le même indicateur, sont à peu près superposables. En outre, les résultats sont pratiquement indépendants du volume du barboteur, car, pour passer des résultats obtenus avec 10<sup>cm²</sup> Na OH N/1000 à ceux obtenus avec 25<sup>cm²</sup> de la même solution, il suffit de multiplier les premiers par le coefficient 2.5, ainsi que nous l'avons vérifié.

pour 100, il sera utile de substituer, à l'indicateur phtaléine, le bromothymol bleu de Clarke (virage du bleu au jaune pour pH < 8,4).

Si l'on ne demande à la méthode que d'être un instrument d'avertissement du moment où le taux en CO<sup>2</sup> d'une atmosphère devient égal ou supérieur à une certaine valeur, 1 pour 100 par exemple, il suffira de faire passer dans le barboteur le volume V d'air qui, d'après la courbe d'étalonnage, correspond à cette teneur 1 pour 100, et de constater si ce passage a provoqué le virage de l'indicateur pour savoir si ce taux est atteint ou non.

EFFET RAMAN. — Effet Raman des sulfates d'alkyles neutres. Note de MM. Louis Médand et Robert Marchand, présentée par M. Charles Fabry.

Les sulfates neutres de méthyle et d'éthyle employés ont été purifiés par lavage à l'eau glacée, séchage rapide sur sulfate de sodium anhydre, puis par deux distillations successives. Les spectres montrent, sur un fond continu faible, qui paraît provenir d'une décomposition photochimique, des raies Raman de fréquences et intensités suivantes:

 $SO^{5}(CH^{3})^{2},\ 256(ff),\ 401(f),\ 427(m),\ 504(aF),\ 573(ff),\ 594(f),\ 758(F, large),\ 832(f),\ 1000(f, large),\ 1175(f),\ 1193(m),\ 1391(f),\ 1452(m),\ 2851(f),\ 2968(aF),\ 3039(m, large).$   $SO^{5}(C^{2}H^{5})^{2},\ 344(m),\ 404(m),\ 506(m),\ 591(f),\ 752(aF, large),\ 815(f),\ 930(ff),\ 1001(f, large),\ 1102(m, large),\ 1191(m),\ 1281(f),\ 1395(f),\ 1454(m),\ 2870(f),\ 2940(aF),\ 2988(aF).$ 

Il est intéressant de rapprocher ces valeurs de celles obtenues par l'un de nous (1), pour le spectre Raman de l'acide sulfurique absolu et confirmées depuis par les travaux de Woodward et Horner (2) ainsi que de Angus et Leckie (3):

391(m), 433(aF), 564(F), 917(TF), 973(ff), 1141(aF large), 1370(f. large).

On voit qu'au doublet 391-433 du spectre de SO'H<sup>2</sup> correspondent, dans le sulfate de méthyle le doublet 401-427, et dans le sulfate d'éthyle, la raie 404; ces raies paraissent être caractéristiques des spectres des molé-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 197, 1933, p. 582.

<sup>(2)</sup> Proceed. Roy. Soc., A. 144, 1934, p. 129.

<sup>(3)</sup> Proceed. Roy. Soc., A. 149, 1935, p. 327.

cules qui renferment un groupement

car, comme l'ont fait observer Woodward et Horner [loc. cit., note (2)], on les retrouve (1) à 408 dans le chlorure de sulfuryle et 410 dans la chlorhydrine sulfurique et les sulfites diméthylique et diéthylique. Nous avons encore retrouvé cette même fréquence dans le spectre de la diéthylsulfone  $C^2H^5 - SO^2 - C^2H^5$  à 422 cm<sup>-4</sup> (raie forte).

D'autres fréquences Raman de l'acide sulfurique ont également leurs analogues dans les spectres des deux sulfates d'alkyles étudiés, comme on peut le constater par le tableau de correspondance suivant:

Par contre la fréquence la plus intense du spectre de SO'H², égale à 917 cm<sup>-1</sup>, n'a aucune analogue dans les spectres de sulfates d'alkyles; réciproquement d'ailleurs la raie très intense, voisine de 755, des sulfates alkyliques n'a aucune correspondante, même lointaine, dans le spectre de l'acide. De ceci, il semble qu'on puisse conclure que l'acide sulfurique absolu possède une structure moléculaire fortement déformée à partir de celle qu'on devrait attendre du terme n = 0 de la série SO'( $C^nH^{2n+2}$ )². A cet égard l'acide sulfurique diffère de l'acide nitrique dont le spectre se raccorde assez bien à ceux des nitrates d'alkyles (²).

Ensin on retrouve, dans les sulfates étudiés, les fréquences voisines de 1450 cm<sup>-1</sup>, liées à la présence de groupes CH<sup>2</sup>.

<sup>(1)</sup> Matossi et Aderhold, Z. für Physik, 68, 1931, p. 683.

<sup>(2)</sup> MEDARD, J. de Chimie physique, 31, 1934, p. 281. Ainsi que Dadieu et Kohlrausch, Naturwiss., 19, 1931, p. 690.

EFFET RAMAN ET CHIMIE ORGANIQUE. — Comparaison des spectres Raman des octène-2 ols-1 et de quelques-uns de leurs dérivés cis et trans. Note de M<sup>110</sup> Blanche Gredy, présentée par M. Robert Lespieau.

J'ai publié (') les spectres Raman d'isomères éthyléniques cis et trans et montré qu'on pouvait distinguer facilement ceux-ci par l'examen de ceux-là.

J'ai étudié cette fois l'octène-2 ol-1 C<sup>5</sup>H<sup>44</sup>.CH = CH.CH<sup>2</sup>OH, son acétate, son bromure et son éther-oxyde méthylique sous leurs deux formes cis et trans pures.

L'alcool et l'éther méthylique cis ont été préparés, comme d'habitude, par semi-hydrogénation au palladium colloïdal des composés acétyléniques correspondants; l'acétate dérive de l'alcool cis. Quant au bromure, je n'ai pu obtenir le dérivé cis, l'action de l'acide bromhydrique sur l'alcool cis conduisant à un mélange des deux formes stéréoisomères avec une très grande prépondérance (80 à 85 pour 100 au moins) de l'isomère trans (résultat indiqué par le spectre Raman).

Les composés trans ont été préparés à partir du bromo-1 octène-2 trans, obtenu lui-même par action du tribromure de phosphore sur l'amylvinyl carbinol, suivant la méthode générale de Delaby (2).

La description détaillée des préparations et des produits, les spectres Raman complets seront publiés dans un autre Recueil. Je me bornerai à indiquer ici les fréquences caractéristiques de chaque produit (3), et les remarques importantes que suggère la comparaison des spectres.

## Raies caractéristiques.

Amylvinylcarbinol		1646 F	3010F	30go tf	
Bromo-1 octène-2 trans.		1203TF	1304 af	1662 TF	3011 m
Octène-2 ol-1 { cis	1261 F. l.	1303 m	,1657 F	1.7	3019 F
tra	ns. –	1302 F	1674 TF	The second of	3011 m
Méthoxy-1 octène-2 cis	1253–1284 aF	$1305~\mathrm{m}$	1659 F	_	3017 f
tre	ns. 1270 f. fl.	1299 aF	1674 F		3010 F
Acétate de l'octénol { cis tra	1255-1276 aF	1304 m	1659 F	1741 f. l.	3033 aF
tra	ns. 1265 af	1303 aF	1673 F	1743 f	3015 f. fl.

<sup>(1)</sup> BOURGUEL, GREDY et PIAUX, Comptes rendus, 195, 1932, p. 129; GREDY, Bull. Soc. Chim., 5° série, 2, 1935, p. 1029.

<sup>(2)</sup> Delaby et Guillot-Allegre, Bull. Soc. Chim., 4e série, 2, 1933, p. 1029.

<sup>(3)</sup> Bourguel, Comptes rendus, 194, 1932, p. 1736.

Remarques. — 1º Les composés cis se distinguent nettement des composés trans par la fréquence de la raie éthylénique qui est, comme à l'habitude, plus basse chez les premiers d'une vingtaine d'unités.

2º Le doublet 1260-1304 est inversé dans le spectre des deux isomères : la raie ou bande 1260 étant la plus forte pour le cis, et la plus faible pour le trans, elle disparaît même complètement dans le spectre de l'alcool trans.

3° On distingue le spectre de l'alcool de celui des éthers justement à l'aide de cette raie 1261 (sans parler de la raie faible 1741 qui caractérise nettement les acétates). En effet, la raie 1261 est simple dans l'alcool cis, elle est double pour les deux éthers cis; elle disparaît complètement dans l'alcool trans, elle se maintient assez faible et floue dans les spectres des deux éthers trans.

4° A part ces quelques particularités, l'ensemble du spectre est assez peu variable. Il y a bien quelques divergences pour des raies faibles ou floues, les composés trans paraissant un peu plus riches en raies, mais la plupart des raies moyennes ou assez fortes se retrouvent à peu près inchangées pour les octénols, les éthers-oxydes et les acétates cis et trans; on les trouvait d'ailleurs déjà presque toutes dans les spectres des octènes (premières notes citées).

Tabuteau (¹), en étudiant les méthylcyclohexanols ortho, méta et para, cis et trans avait trouvé un résultat tout différent. D'une part, les spectres des deux isomères, les para méthylcyclohexanols cis et trans, par exemple, étaient nettement distincts; d'autre part, le spectre variait peu quand on passait d'un alcool cis à son acétate, il était très changé par le passage de l'alcool trans à son acétate.

On constate donc une différence essentielle entre le problème de l'isomérie cis-trans éthylénique et celui de l'isomérie cis-trans par rapport au plan du noyau; dans le premier cas, seule la force de la double liaison paraît être affectée par les positions respectives des radicaux substituants; dans le deuxième cas, les modifications importantes du spectre corrélatives du déplacement et de l'alourdissement de ces radicaux doivent se rapporter plutôt à une déformation du noyau.

<sup>(1)</sup> TABUTRAU, Comptes rendus, 201, 1935, p. 897.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur quelques combinaisons cuivriques et cuivreuses de la thiosemicarbazide et de ses dérivés. Note (†) de M. Victor Harlay.

Nous avions signalé (2) un certain nombre de combinaisons argentiques de la thiosemicarbazide et des thiosemicarbazones. Nous avons poursuivi nos recherches par l'étude des combinaisons cuivriques et cuivreuses.

- 1. Combinaisons cuivriques. Nous avons décrit (3) quelques complexes organo-cuivriques fournis par la thiosemicarbazide et par la thiosemicarbazone de l'acétone.
- a. Avec le sulfate, le nitrate et le chlorure cuivrique, la thiosemicarbazide donne trois combinaisons cristallisées, que nous avons considérées comme les sels de la thiosemicarbazide cuivrique, où un atome de cuivre est lié par sa double valence à deux molécules de thiosemicarbazide par substitution à l'hydrogène sulfhydrylé.

Le sulfate, le nitrate et le chlorhydrate de la thiosemicarbazide cuivrique sont ionisés dans l'eau, à laquelle ils communiquent une coloration bleue plus ou moins intense suivant leur degré de solubilité. Ils se différencient les uns les autres :

- 1° à l'état cristallisé par leur coloration, bleu foncée pour le sulfate, brun pourpre pour le nitrate, brune pour le chlorhydrate;
- 2° par leur solubilité dans l'eau qui va en croissant du sulfate au chlorhydrate.
- b. La thiosemicarbazone de l'acétone fournit dans certaines conditions des combinaisons cuivriques. Nous avons isolé et défini trois composés.
- 1° L'acétone-thiosemicarbazone cuivrique base, composé cristallisé noir, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, obtenu par précipitation, au moyen du nitrate de cuivre, de la thiosemicarbazone de l'acétone en solution hydroacétonique alcalinisée par l'ammoniaque;
- 2° Deux sels correspondant au complexe précédent, le chlorhydrate et le sulfate de l'acétone-thiosemicarbazone cuivrique, cristallisés l'un et l'autre. Le sulfate préparé en milieu acétonique peut cristalliser en gros prismes jaunes retenant une molécule d'acétone de cristallisation.

<sup>(1)</sup> Séance du 20 janvier 1936.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 1220.

<sup>(3)</sup> HARLAY, Thèse Pharmacien supérieur, Paris, juin 1935.

2. Combinaisons cuivreuses. — a. Thiosemicarbazide. — En remplaçant l'hydrogène sulfhydrylé de la thiosemicarbazide par un atome de cuivre monovalent on obtient la thiosemicarbazide cuivreuse, dont le chlorhydrate se prépare aisément, en dissolvant à chaud de l'oxyde cuivreux dans une solution chlorhydrique de thiosemicarbazide. La solution filtrée à chaud laisse déposer de longues aiguilles blanches de la combinaison cherchée.

Ce composé, que nous avons représenté de la façon suivante :

$$\left[Cu.S.C \left\langle \begin{array}{c} N-NH^2 \\ NH^2 \end{array}\right].HCl$$

est très peu soluble dans l'eau à froid, davantage à chaud. Mais la solution s'oxyde à l'air et prend alors une coloration bleue.

b. Thiosemicarbazone de l'acétone. — L'acétone-thiosemicarbazone cuivreuse prend naissance, lorsque l'on porte à la température de l'ébullition, dans son milieu de formation, l'acétone-thiosemicarbazone cuivrique : les cristaux noirs font place à de petites paillettes argentées.

Insoluble dans l'eau, ce composé s'y dissout au contraire très aisément par addition d'acide sulfurique. Si l'on remplace l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, le produit se gélifie et reste à peu près insoluble.

La solution sulfurique traitée par une goutte d'eau oxygénée diluée bleuit intensément, puis se décolore en laissant déposer de fins cristaux de sulfate d'acétone-thiosemicarbazone cuivrique.

Le chlorhydrate et le sulfate de ce complexe ont pu être obtenus cristallisés, le premier par précipitation au moyen d'alcool à 90° de la solution acétonique et chlorhydrique de la base, le second par précipitation au moyen d'acétone de la solution aqueuse et sulfurique. Ils se présentent sous la forme de petits cristaux blancs, s'altérant assez rapidement au contact de l'air humide.

Les déterminations quantitatives, qui nous ont permis d'établir la constitution de ces diverses combinaisons, ont reposé sur les dosages de leurs constituants principaux : cuivre, par iodométrie; thiosemicarbazide, acide chlorhydrique par argentimétrie. [La thiosemicarbazide est, en effet, susceptible d'être dosée à l'état de nitrate de thiosemicarbazide argentique, insoluble dans l'acide nitrique dilué (loc. cit., 3° note)].

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'action de l'oxyde de sélénium sur quelques cyclanones. Note (¹) de M. Marcel Godchot et de M<sup>lle</sup> Germaine Cauquil, présentée par M. Marcel Delépine.

Riley, Morley et Friend (2) ont montré que O2 Se pouvait transformer la cyclopentanone et la cyclohexanone en cyclopentanedione-1-2 et cyclohexanedione 1-2. La présente Note a pour but de faire connaître les résultats obtenus en oxydant à l'aide de cet oxyde quelques cyclanones, telles que les trois monométhylcyclohexanones, la cycloheptanone et la cyclooctanone.

Lorsqu'on soumet ces cétones en solution dans l'alcool absolu, vers 80°, à l'action de O² Se, on constate tout d'abord que la vitesse d'oxydation est nettement différente suivant la nature du cycle. Excessivement rapide avec les cétones en C³ et en C⁶, elle est plus lente pour la cycloheptanone; quant à la cyclooctanone, elle ne s'oxyde qu'assez difficilement. De plus, pour la cyclohexanone (³) et ses dérivés monométhylés, on constate qu'à côté de la dione attendue, il se forme toujours en outre des dérivés bouillant plus haut, résultant d'une oxydation plus avancée, accompagnée de déshydratation.

A. Monométhylcyclohexanones. — La 1-méthylcyclohexanone-4 donne naissance à la 1-méthylcyclohexane dione-3-4

$$CH_3-HC \hspace{1cm} CO \\ H_5C \hspace{1cm} CO \\ H_5C \hspace{1cm} CO$$

bouillant vers 92-94° sous 25<sup>mm</sup> et donnant des cristaux fusibles vers 37-38°; cette dione, oxydée en milieu alcalin avec O<sup>2</sup>H<sup>2</sup>, donne de l'acide β-méthyladipique. Sa dioxime est fusible à 195-196° et le dérivé dibenzoylé de cette oxime fond à 218°. Sa diphénylhydrazone est fusible à 148°. A côté de la dione obtenue ci-dessus, on isole un deuxième corps liquide bouillant vers 118° sous 20<sup>mm</sup>, qui semble posséder la constitution d'une méthyl-1-

(2) Journal of the Chemical Society, 1932, p. 1878.

<sup>(1)</sup> Séance du 20 janvier 1936.

<sup>(\*)</sup> Godchot et Mile Cauquit, Bull. Soc. chim., 5e série, 1935, 2, p. 1101.

éthoxy-3-cyclohexène-5-one-4

 $d_{38}^{187} = 1,036$ ;  $n_0^{187} = 1,4715$ ; tension superficielle  $\gamma_{187} = 36,34$  dynes/cm; R.M. trouvée 41,60; calculée pour C°H¹⁴ O² 42,35; parachor trouvé 374,75; calculé 375,50. L'oxydation de la 1-méthylcyclohexanone-3, dans les mêmes conditions conduit aux mêmes résultats que l'oxydation de la 1-méthylcyclohexanone-4.

Quant à la 1-méthylcyclohexanone-2, elle fournit un corps liquide bouillant vers 92-93° sous  $16^{mm}$  ( $d_{22}^{222}=1,0737$ ;  $n_{D}^{222}=1,5244$ ;  $\gamma_{222}=42$  dynes/cm; R. M. trouvée 35,35; parachor trouvé 294); l'analyse (C °/0 68,1; H °/0 6,61), le parachor 286,1 et la réfraction moléculaire 33,05 calculés pour C<sup>7</sup>H<sup>8</sup>O<sup>2</sup> (l'exaltation provient de doubles liaisons conjuguées par suite de l'énolisation) semblent indiquer comme formule de constitution la méthyl-1-cyclohexène-1-dione-2.3

dont la formation résulterait de la déshydratation de la méthyl-1-ol-1-cyclohexane-dione-2.3 formée transitoirement. La diphénylhydrazone de ce corps fond vers 150° et son oxydation permanganique ne permet d'isoler avec certitude que de l'acide acétique.

B. La cycloheptanone, oxydée en milieu alcoolique par  $O^2$  Se, fournit la cycloheptane-dione-1.2, liquide jaune bouillant sous  $17^{mm}$  vers  $107-109^{\circ}$  ( $d_{zz}^{yz}=1,0607$ ;  $n_0^{zz^2}=1,4689$ ;  $\gamma_{zz}=41,4$  dynes/cm; R. M. calculée pour  $C^7H^{10}O^2$  33,34; trouvée 33,08; parachor calculé 295,00; trouvé 301,25); sa diphénylhydrazone est fusible à 135° et sa dioxime à 181-182° (N°/0 trouvé 17,80; N°/0 calculé pour  $C^7H^{12}O^2N^2$  17,90). L'oxydation permanganique de cette dione donne l'acide pimélique.

C. La cyclooctanone, traitée en milieu alcoolique par O<sup>2</sup>Se vers 80°, donne naissance non pas à la cyclooctanedione-1.2, mais à un liquide jaune, bouillant à 133-135° sous 15<sup>mm</sup>. Analyse, °/0: C 64,15 et 64,07; H 8,57 et 8,75, ce qui correspond sensiblement à C<sup>10</sup>H<sup>16</sup>O<sup>3</sup> (C 65,21

et H 8,69) et sans doute à la formule de constitution de l'éthoxy-8-cyclooctane-1.2. Les constantes physiques de ce corps sont les suivantes :  $d_{20^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,0514$ ;  $n_0^{20^{\circ}} = 1,4690$ ; RM. trouvée 48,72; calculée 47,96;  $\gamma_{18^{\circ}} = 40,3$  dynes/cm; parachor trouvé 437,5; calculé 431. Aucun dérivé cristallisé n'a pu être préparé.

Tous les corps obtenus s'énolisent plus ou moins, car ils donnent tous avec Cl<sup>3</sup> Fe des colorations très intenses.

CHIMIE ORGANIQUE. — Le bromure de glucinium comme catalyseur de bromuration du benzène. Note de MM. Martial-Félix Taboury et Roger Pajeau, présentée par M. Marcel Delépine.

La bromuration du benzène a été jusqu'ici effectuée au moyen de divers catalyseurs tels que l'iode (Gessner), le chlorure de zinc (Schiaparelli), l'amalgame d'aluminium (Cohen, Dakin), le chlorure d'aluminium (Greene, Leroy), le chlorure ferrique (Scheufelen), les chlorures d'antimoine, de phosphore, de thallium, les bromures d'antimoine, de phosphore, de fer (Bruner), d'aluminium (Bruner, Gustavson), le manganèse (Gay, Ducellier, Raynaud).

Nous nous sommes proposé de rechercher si le bromure de glucinium possède des propriétés analogues.

1. Préparation du monobromobenzène. — Action de masses croissantes de bromure de glucinium:

Dans un ballon muni d'un entonnoir à brome et d'un réfrigérant ascendant que prolongeait un tube permettant de recueillir par dissolution dans l'eau l'acide bromhydrique dégagé, nous avons introduit du bromure de glucinium (en quantité variable), du benzène (865), puis lentement du brome (1605). Le ballon était placé sur un bain-marie maintenu à l'ébullition. L'addition régulière de brome au benzène bouillant durait 20 minutes. La marche de la réaction était suivie par la mesure de la quantité d'acide bromhydrique dégagé. Il suffisait pour cela de maintenir le tube à dégagement à un demi-centimètre au-dessus de la surface de l'eau remplissant à moitié un ballon de un litre placé sur un plateau d'une balance.

Nous avons consigné dans le tableau ci-après, pris parmi de nombreux-essais, quelques résultats obtenus en faisant varier la masse du bromure de glucinium de o à 4<sup>s</sup>, toutes choses égales d'ailleurs.

m=0.	m = 2,5.	m = 3.		m = 3, 5.	m=4.	
t. $m'.$	t. $m'$ .	t, $n$	ι'.	t. $m'$ .	t. $m'$ .	
0 0'.	0 0	. 0	0	0 0	. 0 0	
10 0	2	· 2	0	0,5 '0	10,5 0	
20 2	105	10	7	514	5 15	
30 3	20 10	20	12	10, 29	10 33	
40 4	30 14	30 1	8 .	15 45	ı5 53	
50 5	40 19	40 2	23	20 66	20, 73	
6o 7	50, 21	50 2	6	2379	22 79	
70 8	60 24	60 2	8	25 80	25 80	
80 9	70 27	70 3	31			
90 10	80 28	80 8	32			
	90 30	90 8	34 '			

Nota. — m, masse de Br<sup>a</sup>Gl en grammes; m', masse de BrH en grammes; t, temps écoulé en minutes à partir du début de l'opération.

Nous devons noter tout d'abord que deux opérations effectuées dans les mêmes conditions ne donnent pas de résultats identiques; ils sont cependant voisins.

Or, comme le bromure de glucinium est insoluble dans le benzène, le monobromobenzène et le brome, il n'agit que par sa surface et l'on doit vraisemblablement attribuer l'anomalie constatée à l'état de division différent du catalyseur d'une opération à l'autre. Néanmoins, de l'allure générale des courbes fournies par les données du tableau, on peut conclure que:

1" le bromure de glucinium est un catalyseur de bromuration du benzène: 2° son action faible jusqu'à 3° (dans les conditions expérimentales indiquées) croît brusquement pour un poids légèrement supérieur: alors que, avec 3°, il faut une heure et demie pour recueillir 34° d'acide bromhydrique, la réaction est terminée (80° d'acide bromhydrique recueilli) en 25 minutes avec 3°,5. Avec cette quantité ou des poids supérieurs de catalyseur la réaction est limitée par la vitesse d'écoulement du brome. On peut combiner une molécule-gramme de benzène avec un atomegramme de brome en moins de 20 minutes.

Le contenu du ballon soumis aux traitements ordinaires a fourni 76% de monobromobenzène, ce qui correspond à un rendement de 49 pour 100 par rapport au brome employé.

2. Préparation du paradibromobenzene. — Le bromure de glucinium catalyse également la formation du paradibromobenzène. C'est ainsi

qu'en chauffant au bain-marie 39<sup>s</sup> de benzène, 160<sup>s</sup> de brome et 4<sup>s</sup> de bromure de glucinium, nous avons recueilli 48<sup>s</sup> de paradibromobenzène (rendement 41 pour 100). En réduisant à 26<sup>s</sup> la quantité de benzène dans l'espoir d'obtenir, vainement d'ailleurs, du tribromobenzène, le rendement s'est élèvé à 83 pour 100 par rapport au benzène. Ce résultat peut s'expliquer en admettant qu'il se fait tout d'abord du monobromobenzène. Nous avons vérifié que ce corps demande pour être transformé totalement en dibromobenzène un excès de brome en présence de bromure de glucinium.

Nous poursuivons ces recherches.

LITHOLOGIE. — Pétrographie d'une série épi-cristallophyllienne du Beaujolais. Note de MM. J. Jung et E. Raguin.

Le Viséen marin est transgressif, dans le Beaujolais méridional, sur un complexe épi-cristallophyllien auquel nous avons donné le nom de Série de Violay-Néronde (1). Cette formation est remarquable par une grande diversité de types, d'origine éruptive ou sédimentaire, recristallisés dans une zone de métamorphisme unique, la zone de la chlorite (2).

Roches d'origine sédimentaire ou pyroclastique. — La région de Violay montre un grand développement de grès de teinte vert olive, en gros bancs séparés par des lits schisteux. Nous en prendrons le type dans une carrière située sur la route de Bussière à Violay, au point t de Tarnadot de la carte d'État-Major. Le microscope montre qu'il s'agit d'une roche sédimentaire clastique, dont le ciment a pris, par compression, une disposition légèrement schisteuse. Les grains clastiques sont, en majeure partie, des cristaux d'andésine, limpides, à contours anguleux, d'origine volcanique. Le ciment, recristallisé sous l'effet du métamorphisme, est formé de granules d'épidote et de quartz et de lamelles de chlorite. La roche était, avant sa recristallisation, un tuf sédimentaire calco-magnésien.

A Fayolle, près de Violay, on trouve un type plus calcique, où la zoïsite se substitue à l'épidote, et une hornblende aciculaire, à la chlorite.

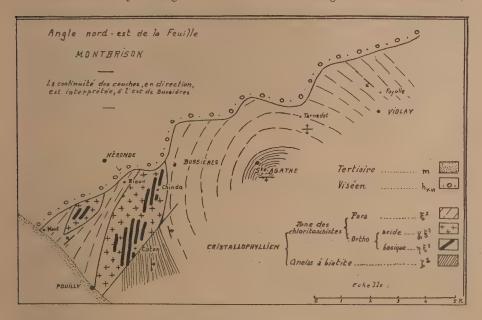
Roches d'origine éruptive. — Au sud de Néronde, le complexe sédimentaire contient une grosse masse éruptive interstratifiée. On peut l'étudier

<sup>(1)</sup> J. Jung et E. RAGUIN, C. R. S. Soc. Géol. France, 1935, p. 247.

<sup>(2)</sup> A. HARKER, Metamorphism., 1932.

dans de bonnes conditions dans la vallée qui va de Pouilly à Bussières. Les types suivants proviennent d'une carrière située au point D de Duffour, de la carte d'État-Major, près de Coton.

a. Des roches leucocrates renferment de grands cristaux d'oligoclase et de quartz, entre lesquels circule un chevelu fluidal de petits minéraux recristallisés. On y distingue de la chlorite et des aiguilles de hornblende,



étoilées dans le quartz secondaire. La roche primitive était un microgranite, ou un granite à grain fin, plagioclasique.

- b. Ce type passe à des roches mésocrates, où les grands cristaux sont de l'andésine, et où l'épidote apparaît dans le ciment. Le magma primitif était celui d'une diorite quartzique.
- c. Des roches mélanocrates tranchent vivement, sur le terrain, des précédentes. Les grands cristaux sont de l'andésine, sans quartz, et le ciment est feutré d'aiguilles d'actinote et de hornblende, ainsi que de granules de leucoxène. Un autre banc de la même carrière est à structure microlithique, avec la même composition minéralogique. Les roches primitives étaient des diorites et des microdiorites.

La diorite forme, dans les roches leucocrates, de gros bancs interstratifiés, qui se disloquent parfois en brèches. La structure, tantôt finement grenue, tantôt microlithique des roches, ainsi que l'interstratification du gisement, indiquent qu'il s'agit d'un laccolithe.

Caractères généraux. — Du point de vue du métamorphisme, il faut remarquer que la cristallisation n'a atteint que le ciment des roches en laissant subsister intacte, leur structure primitive. Les minéraux de néoformation sont principalement la séricite, la chlorite, la hornblende, l'épidote et la zoïsite. Ils caractérisent le terme le plus élevé de la série cristallophyllienne, ou zone de la chlorite.

L'âge de cette formation n'est pas précisé. Nous savons que le Viséen la recouvre en discordance et que l'on ne peut l'assimiler aux Cornes Vertes du Dévonien. La seule liaison naturelle est avec le socle des vieux gneiss, immédiatement sous-jacent. On ne peut donc écarter l'hypothèse d'y voir une des plus anciennes, sinon la plus ancienne, des formations volcaniques connues du sol français.

LITHOLOGIE. — Sur les relations des amphibolites et des péridotites à Sarrazac (Dordogne). Note (1) de M. Maurice Roques.

Le massif de péridotite de Sarrazac, situé dans la bande des mésogneiss passant au nord de Thiviers, présente une association de roches éruptives basiques, péridotites et gabbros, et d'amphibolites. De telles associations sont connues depuis longtemps dans les terrains cristallophylliens de la bordure ouest du Massif Central (²). L'étude du massif de Sarrazac montre qu'elles résultent de la reprise, par le métamorphisme général, de massifs éruptifs complexes.

Les roches éruptives, péridotite, allivalite et gabbro, constituent une série de pointements au milieu des amphibolites.

L'examen micrographique révèle en outre l'existence de types intermédiaires entre les différents termes distingués sur le terrain. L'analyse chimique permet de rapporter tous ces types pétrographiques à l'un des trois groupes suivants :

1. Groupe des roches à composition de gabbro : dans le gabbro, l'augite

<sup>(1)</sup> Séance du 20 janvier 1935.

<sup>(\*)</sup> J. Bergeron, Thèse Fac. des Sc. de Paris, 1889, p. 288; L. de Launay, Bull. Carte géol. France, 4, 1889, p. 9; L. de Launay, Bull. Carte géol. France, 189, 1932, p. 27.

et le labrador (An 65 pour 100), en association grenue en gros cristaux, ont seulement subi des actions mécaniques peu intenses. Dans un premier stade de transformation, l'augite est épigénisée par des aiguilles d'une amphibole pàle. Dans un deuxième, les feldspaths sont atteints et remplacés en partie par de la zoïsite. La schistosité apparaît par recristallisation de l'amphibole entre les feldspaths devenus plus acides. Enfin, l'amphibolite à hornblende verte est le résultat de la transformation complète d'un gabbro. Une hornblende verte en gros cristaux aciculaires y est associée à de la zoïsite. L'analyse chimique (¹) permet de retrouver la composition du gabbro labradorique à olivine originel

```
SiO<sup>2</sup>. Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Fe<sup>0</sup>O. MgO. CaO. Na<sup>2</sup>O. K<sup>2</sup>O. TiO<sup>3</sup>. P<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. + — MnO. [5,72] 16,26 3,86 6,66 10,14 10,62 2,78 0,55 1,36 0,05 1,65 0,31 0,11 \Sigma_b = 41,9; Néphél. = 1,60; Diopside = 16,07; Péridot = 17,56; An {}^{9}/{}_{0} = 60. [III.5.] 4.(4)5.[2.3.2.2.].
```

II. Groupe des roches à composition d'allivalite. — L'allivalite intacte montre des nodules d'anorthite à double auréole de minéraux réactionnels sur un fond d'olivine en partie serpentinisée. Le métamorphisme agit sur cette allivalite en faisant apparaître, par combinaison de l'anorthite et de l'olivine, l'association de hornblende incolore, de chlorite (probablement une prochlorite d'après M. J. Orcel) et de zoïsite, qui constitue l'amphibolite à chlorite. L'analyse chimique d'un échantillon sans résidu d'olivine:

```
SiO<sup>2</sup>. Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Fe O. Mg O. CaO. Na<sup>2</sup>O. K<sup>2</sup>O. TiO<sup>2</sup>. P<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. + + MnO. 42.56 22.30 0.06 4.43 14.68 10.18 2.01 0.71 0.09 tr. 3.04 0.19 0.05 \Sigma_b = 50.35; Néph. = 7.57; Diopside = 0.46; Péridot = 31.52; An ^0/_0 = 94; II'. 5(6).4.4.[1.5.1.(1)2.]
```

indique qu'il s'agit, dans ce cas, d'une allivalite leucocrate qui possédait assez d'anorthite pour rendre complète la transformation de l'olivine.

III. Groupe des roches à composition de péridotite. — Dans tous les échantillons de péridotite examinés, il existe entre les plages d'olivine plus ou moins serpentinisée, des amas d'une amphibole incolore et de chlorite (clinochlore), provenant d'actions métamorphiques. Ces recristallisations

<sup>(</sup>¹) Cette analyse a été faite sur un échantillon de même type venant du massif de la Roche Noire.

font que la roche ressemble à une cortlandite (1), alors qu'elles proviennent de la destruction d'un pyroxène, par le métamorphisme.

IV. Amphibolites non associées aux péridotites. — D'autre part, les amphibolites non associées aux péridotites ont très souvent une composition chimique et minéralogique différente. L'amphibolite à grenat de Randeuil, entre Sarrazac et la Roche Noire, par exemple, a la composition d'un gabbro andésinique:

```
SiO<sup>2</sup>. Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Fe<sup>0</sup>O. MgO. CaO. Na<sup>2</sup>O. K<sup>2</sup>O. TiO<sup>2</sup>. P<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. + - MnO. 47.78 12,32 4,86 9,58 5,61 11,04 2,89 0,64 3,58 0,07 1,21 0,38 0,14 \Sigma_b, 50,35; SiO<sup>2</sup>, 1,24; Diopside, 26,80; Hypersthène, 7,26; An ({}^{0}/{}_{0}), 43; III.5.3.'4.[2(3).1.2'.3.]
```

qui s'écarte de celle des amphibolites liées aux péridotites. Il semble cependant, d'après les analyses données par M. Yang Kich (2), qu'il puisse y avoir convergence entre ces deux catégories.

Les réactions de métamorphisme, dans les massifs considérés, peuvent se schématiser de la façon suivante :

Gabbro: Augite + Labrador = Amphibole + Zoïsite (Amphibolite à hornblende).

Allivalité: Olivine + Anorthite = Amphibole + Chlorite + Zoïsite.

Péridotite: Olivine + (Augite?) = Amphibole + Chlorite.

Je propose le nom de sarrazacite pour ces amphibolites à chlorite dérivant de roches riches en olivine : allivalite pour la sarrazacite à zoïsite, ou péridotite pour la sarrazacite sans zoïsite.

Ces associations minéralogiques cadrent bien avec la situation des gneiss encaissants dans la zone méso de métamorphisme. M. Pavlovitch (3) a récemment décrit à Zlatibor un massif de roches dont la composition chimique est la même que celle des roches de Sarrazac, mais dans lequel les recristallisations se sont faites à grande profondeur. Les amphibolites y contiennent de l'olivine. A Sarrazac, la présence de chlorite et de zoïsite dans la sarrazacite est en rapport avec la profondeur moyenne de métamorphisme qui caractérise le complexe cristallophyllien dont fait partic le massif.

<sup>(1)</sup> M. Roques, Rev. Sc. naturelles d'Auvergne, 1, 1935, p. 15.

<sup>(2)</sup> YANG KIRH, Mém. Soc. Géol. France, 8, nº 19, 1932, p. 110.

<sup>(3)</sup> S. PAVLOVITCH, Comptes rendus, 200, 1935, p. 1864, 1949 et 2094.

GÉOLOGIE. — Sur l'âge éocène inférieur des couches phosphatées du Sénégal. Note de M. Fernand Jacquet, présentée par M. Henri Douvillé.

La série phosphatée s'observe au Sénégal principalement dans la presqu'île du Cap Vert, le Baol méridional, le Ferlo méridional, et dans la basse vallée du fleuve, soit en affleurements, soit le plus souvent en profondeur grâce aux puits.

Elle constitue en surface, ou près de la surface, la partie la plus étendue de l'Éocène sénégalais. C'est ainsi qu'à la suite d'observations trop discontinues transmises à H. Douvillé, cet auteur a pu croire que les marnes phosphatées recouvraient régulièrement les couches à Nummulites (¹). Ces couches, dont la partie supérieure est pétrie de Nummulites gizehensis var., Vasseuri, s'élèvent jusque dans le Lutétien supérieur. Les Couches phosphatées seraient donc, d'après Douvillé, d'âge éocène moyen, voire même éocène supérieur.

En réalité à travers la presqu'île du Cap Vert, depuis le Crétacé supérieur à Physaster inflatus de Dakar d'une part et depuis l'Éocène inférieur à Linthia Delanouei de Popenguine d'autre part, jusqu'aux calcaires à Nummulites gizehensis du Cayor on observe une série continue où toutes les couches à phosphates sont représentées.

## I. - COUPE DE DAKAR AU CAYOR.

### Crétacé supérieur :

- 1. Marnes grises à Physaster inflatus, Dakar;
- 2. Couches à Stegaster Mairei, gisement hypothétique, Dakar (?).

### Eocène :

- 3. Marnes magnésiennes, jaunâtres à Nodosaria, Dakar;
- Marnes et marno-calcaires à débris de poissons (Thymnus) et fruits (Kigelia D. C. et Nipadites Bowert), Rufisque;
- Argiles, marnes et marno-calcaires avec béton siliceux, phosphaté, entre Rufisque et Sébikotane;
- 6. Nouveau béton siliceux noir avec taches claires phosphatées et dents de Lamna, Sébikotane;
- 7. Argiles légèrement marneuses, blanches, camp de Sébikotane;
- 8. Calcaires coquilliers avec débris de Bivalves et de Gastropodes, W. de Bellevue;

<sup>(1)</sup> Bull. Com. ét. hist. sc., A. O. F., 2, 1920, p. 135.

- 9. Argiles et marnes blanches avec : Ostrea multicostata, Brissoïdes daradensis, Echinopsis Friryi, Cardita serenina, C. aegyptiaca, Lucina Innesi, L. thebaica, Ravin des voleurs;
- 10. Marnes et marno-calcaires blancs avec Schizaster Douvillei, Eovasum frequens, Axinus cf. aegyptiacus; Chautard cite encore: Pycnodonta Archiaci, Ostrea cymbula, Cytherea nitidula, C. humata, milieu de la falaise de Thiès;
- 11. Couche phosphatée, ferrétisée et calcaires phosphatés (?), sommet de la falaise de Thiès:
- 12. Calcaires à Nummulités irregularis, N'Doyène (E. de Tivaouane);
- 13. Calcaires à Pauropy gus Meunieri, Pékesse (Cayor);
- 14. Calcaires, lumachelles à N. gizehensis, var. Vasseuri, Cayor.

# II. - Coupe de Popenguine au Cayor.

Éocène :

- 1. Calcaires coquilliers avec Linthia Delanouei associée à toute une faune de Lamellibranches, de Cérithes et de Turritelles, Popenguine (Éocène inférieur);
- 2. Marnes, marno-calcaires et calcaires à lits siliceux phosphatés, Ndiangob; débris d'un Crocodilien marin, en cours de détermination, Popenguine;
- 3. Calcaires coquilliers, Bandia;
- 4. Marnes à Gisortia brevis, Daffé; et Plesiolampas Paquieri, Diarine;
- 5. Calcaires. marno-calcaires à Echinolampas anceps, Thièpe;
- 6. Calcaires, à Numm. irregularis, N'Doyène;
- 7. Calcaires, lumachelles à Numm. gizehensis var. Vasseuri Cayor.

Les couches à Nummulites irregularis, où cette espèce est très nombreuse, peuvent être considérées comme représentant le Lutétien inférieur. Aussi dans les deux coupes précédentes l'Éocène inférieur est certainement représenté. On y relève, d'autre part, des espèces de l'Yprésien d'Égypte comme : Axinus cf. aegyptiacus, Cardita aegyptiacu, Lucina thebaica, . . . . Par ailleurs Plesiolampas Paquieri est considéré au Soudan comme caractéristiques de l'infra-Éocène par J. Lambert et H. Douvillé. Enfin je dois signaler, dans certains puits du Ferlo et de la vallée du Sénégal, des Cardita dont je me réserve de préciser l'espèce, mais qui, appartenant au groupe de Cardita Beaumonti, sont certainement antérieures à l'Éocène moyen.

Il est important de remarquer que les phosphates du Sénégal se trouvent ainsi être sensiblement du même âge que ceux de Tunisie et d'Algérie. On pourrait même essayer de les paralléliser avec les niveaux phosphatés supérieurs du Maroc en cherchant l'équivalent des couches à Thersitées (¹) dans les calcaires scoriacés à Turritelles de Popenguine, d'Alouki, de

<sup>(1)</sup> L. Moret, C. R. somm. Soc. géol. Fr., 18 décembre 1933, p. 257.

Niakha et de Cédo-Cébé. Toutefois on n'a cité au Sénégal dans ces niveaux, ou au voisinage, qu'une seule Thersitée: *Thersitea Coquandi* Locard, des couches à phosphates de Tunisie, récoltée à N'Gazobil et déterminée, en 1904, par Chautard (1).

GÉOLOGIE. — La série devonienne du Léon (Espagne). Note de M. Pierre Comte, présentée par M. Lucien Cayeux.

La chaîne cantabrique présente dans le nord du Léon, comme dans les Asturies, un remarquable développement de terrains primaires, non métamorphiques, généralement fossilifères, et de là particulièrement instructifs au point de vue stratigraphique.

Au cours de ces dernières années, j'ai repris l'étude de ces terrains, à l'exception du Carbonifère. Le Dévonien, rendu célèbre par les recherches déjà anciennes de Casiano de Prado (²), E. de Verneuil (³), Ch. Barrois (⁴), D. P. OEhlert (⁵), mérite surtout de retenir l'attention; toutefois, les travaux en question, pour la plupart des monographies paléontologiques, ne permettent pas d'établir une échelle stratigraphique. Je me propose d'esquisser ici l'échelle à laquelle mes recherches m'ont conduit.

La plupart des types de séries ont été pris dans le bassin supérieur du rio Bernesga, où l'on relève les meilleures coupes. La direction d'ensemble de la vallée du Bernesga est sensiblement Nord-Sud et les couches, toujours très redressées, sont coupées à peu près normalement. En raccordant les coupes des régions de Villasimpliz (nord du village), de la Vid, de Santa Lucia (sud du village) et de Huergas, on est conduit à la succession suivante, confirmée par les coupes relevées dans les autres vallées (°).

1° Grès de San Pedro (100 à 150<sup>m</sup>). — Ensemble de grès rouges, très ferrugineux, correspondant aux *grès de Furada* des Asturies. Tout au sommet des *grès de San Pedro* et dans des *grauwackes* passant à la formation suivante, j'ai trouvé au nord de Villasimpliz une faune *gédinnienne* mal-

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. Géol. Fr., 4° série, 5, 1905, p. 145.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. géol. Fr., 2º série, 7, 1850, p. 137-155; 17, 1860, p. 520.

<sup>(3)</sup> Bull. Soc. géol. Fr., 29 série, 7, 1850, p. 155-186.

<sup>(4)</sup> Bol. com. mapa géol. Esp., 6, 1879, p. 91-94.

<sup>(5)</sup> Bull. Soc. géol. Fr., 3° série, 24, 1897, p. 814-975 et 4° série, 1, 1901, p. 233-250.

<sup>(&</sup>quot;) Les épaisseurs indiquées sont celles que l'on rencontre dans le bassin du Bernesga.

heureusement mal conservée. La base des grès de San Pedro, par analogie avec ceux de Furada, doit être considérée comme appartenant encore au Silurien (1).

- 2° Schistes et calcaires de la Vid (500<sup>m</sup> environ). A la base quelques dolomies pourraient être encore gédinniennes, des calcaires brunâtres lités viennent ensuite; au-dessus, des calcschistes verdâtres avec rares lits calcaires forment la grosse masse de la série. Riche faune siegenienne: Spirifer hystericus Schlot, en particulier, est commun dans toute l'épaisseur de la série, sauf au sommet où l'on trouve surtout Spirifer Trigeri, de Vern.
- 3° Calcaires de Santa Lucia (160 à 220<sup>m</sup>). Ensemble de calcaires gris compacts en bancs épais avec polypiers et stromatopores. A la base on trouve *Spirifer carinatus* Schn. et *Spirifer auriculatus* Sandb.; vers le sommet *Spirifer Pellicoi* de Vern. qu'on rencontre déjà dans les schistes de la Vid, devient très abondant, puis se raréfie; la plus grande masse des calcaires de Santa Lucia est donc d'âge *emsien*; mais une zone de *Spirifer cultrijugatus* Roem occupe les 25 ou 30 derniers mètres de la série et représente déjà la base de l'Eifelien.
- 4° Schistes et grès de Huergas (200 à 250<sup>m</sup>). Ce sont des schistes noirs à nodules associés à des schistes gréseux bruns. A la base de ces schistes on trouve Anarcestes cf. subnautilinus Beyr; près du sommet, Anarcestes Rouvillei v. Koen. La plus grande partie de cet ensemble est eifelienne; seule l'assise supérieure doit être rattachée au Givétien.
- 5° Calcaires de la Portilla (60<sup>m</sup> environ). Calcaires en bancs ou semimassifs avec nombreux polypiers et crinoïdes vers le sommet. La zone inférieure renferme *Stringocephalus Burtini* Defr. Cet ensemble est *givétien*.
- 6° Grès de Nocedo à Spirifer Verneuili (500<sup>m</sup> environ). Puissante série de grès calcareux, décalcifiés en surface, parfois ferrugineux. Spirifer Verneuili Murch. y est souvent abondant, surtout vers le sommet; on y rencontre aussi Spirifer Bouchardi Murch. Ces grès, sauf peut-être leur extrême base, sont frasniens.
- 7° Schistes du Fuero (80 à 100<sup>m</sup>). Ces schistes sont noirs, ampeliteux et à nodules. Parmi les fossiles de ces nodules, on trouve *Camarotoechia letiensis* Gossl.
- 8° GRES DE L'ERMITAGE (80 à 120<sup>m</sup>). Grès assez semblables à ceux de Nocedo et dont les principaux fossiles, sont *Camarotoechia letiensis* Gossl. et *Spirifer Verneuili* Murch., ce dernier devenu plus rare. C'est sur ces

<sup>(1)</sup> PIERRE COMTE, Comptes rendus, 198, 1934, p. 1164.

grès que repose le marbre griotte à Goniatites crenistria (trangression viséenne) au sud de Nocedo et au sud de Puente de Alba. Il est douteux que ces deux dernières formations, 7 et 8, malgré Camarotoechia letiensis, se situent déjà dans le Famennien.

Ainsi, jusqu'à la régression préviséenne, cette série est continue : plus de 1800<sup>m</sup> de dépôts, le plus souvent littoraux ou néritiques, se sont accumulés faisant suite au Silurien.

Cette coupe est d'un grand intérêt car on y voit les faunes marines évoluer plus progressivement que dans les régions ardennaise et rhénane, types classiques du Dévonien de J. Gosselet. En Ardenne, des oscillations du sol ont entraîné des discontinuités dans la sédimentation marine et interrompu parfois les communications avec d'autres régions : la succession des faunes y est en apparence plus tranchée qu'ici sur les bords de la Mésogée. Et cependant nous pouvons constater qu'en Léon se retrouvent, assise par assise, les divisions majeures de l'Ardenne avec d'intéressantes particularités sur lesquelles nous reviendrons.

GÉOLOGIE. — Sur la présence certaine du Llandovery dans le Gothlandien de la Montagne Noire. Note de M<sup>110</sup> Marie Chaubet, présentée par M. Charles Jacob.

Jusqu'à ce jour le Gothlandien du versant méridional de la Montagne Noire ne s'était révélé fossilifère que dans ses subdivisions moyennes, celles du Wenlock et du Ludlow inférieur, ainsi que l'a récemment rappelé et précisé M. M. Thoral, dans un aperçu comparatif du Gothlandien des deux versants nord et sud de cette mème région, en interprétant les caractères des faunes qui ont été signalées par J. Bergeron, P.-G. de Rouville, M. Ch. Barrois, etc.

Sous les schistes et les calcaires de Wenlock de la région Gabian-Cabrières (†) se trouvent des schistes noirs, carburés, à amandes calcaires, attribués avec doute à la subdivision inférieure désignée sous le nom de Llandovery (Valentian), sans que la moindre preuve paléontologique en fut donnée. Mes recherches, sous la direction de mes maîtres de la Faculté de Montpellier, fournissent une faunule de Graptolites qui comble cette lacune.

<sup>(†)</sup> Toutes les localités citées dans cette Note se trouvent sur le quart Sud-Est de la feuille de Bédarieux au 1/80000.

Examinons d'abord la valeur stratigraphique des Graptolites gothlandiens déjà connus dans la Montagne Noire. Le plus anciennement cité a été trouvé par Fournet et Graff dans les schistes carburés de Roujan-Vailhan; il fut déterminé par de Verneuil (1) sous le nom de Graptolites ludense Murch. (= Monog. colonus var. ludense Wood). Puis de Tromelin (2) indique de cette région Graptolithus bohemieus Barr., G. priodon Bronn. et G. Roemeri Barr., associés à Cardiola interrupta Sow. En 1880, J. Bergeron (3) signale Monograptus priodon et M. bohemicus dans divers gisements (Combe d'Izarne, Est de Vailhan, etc.). Enfin M. Ch. Barrois (4), en 1892, cite cinq espèces de Graptolites dans les schistes et les calcaires ampéliteux du Languedoc: Monograptus priodon Bronn., M. bohemicus Barr., M. colonus Barr., M. Roemeri Barr., M. Nilssoni Barr. Au début de 1935 on ne connaissait donc en tout que cinq Craptolites, tous du genre Monograptus, et que M. Barrois plaçait au niveau des Wenlock Shales (= Wenlock supérieur). Pour ce savant l'abondance de M. priodon classe les formations du Languedoc dans le Wenlock. Toutefois d'après le tableau de répartition des Graptolites d'Angleterre de Miss Elles (5) et les travaux plus récents de von Bedřich Bouček (6), seul M. priodon caractérise le Wenlock; les quatre autres appartiendraient au Ludlow inférieur.

Mes fouilles dans la tranchée du chemin de fer de Gabian à Faugères (Hérault) ont été fructueuses : j'ai trouvé, dans des schistes noirs reposant sur le Caradoc à Cystidés et Orthis du gr. d'O. Actonie, des Graptolites appartenant aux Diplograptide et aux Dimorphograptide. J'ai recueilli là un seul Monograptus. D'après Miss Elles qui a bien voulu déterminer mes spécimens, on peut citer : Climacograptus medius Tqt, Cl. normalis Lapw., Cl. rectangularis M'Coy, Orthograptus mutabilis E. et W., Glyptograptus (?) tamariscus Nich., Dimorphograptus extenuatus E. et W., D. physophora Lapw. et Monograptus incommodus Tqt.

Au Nord-Est, à 1500<sup>m</sup> du gisement précédent, près du mas de Sainte-Cécile, se voient des schistes noirs semblables aux précédents, mais dont le substratum est difficile à préciser. J'y ai découvert une faunule presque semblable à celle de la tranchée de Gabian: Climacograptus normalis très commun, Cl. medius et Orthograptus mutabilis; mais il n'y a pas de Monograptus. Les espèces de ces deux gisements ont une répartition verticale assez restreinte; sauf Cl. normalis qui apparaît un peu plus tôt, elles

<sup>(1)</sup> DR VERNEUIL, Bull. Soc. Géol. Fr., II, 6, 1849, p. 627.

<sup>(2)</sup> DE TROMELIN, Voir in J. BERGERON, Étud. géol. du Massif au sud du Plat. Centr., 1889, p. 110.

<sup>(3)</sup> J. Bergeron, ibid., 1889, p. 109-117.

<sup>(\*)</sup> Ch. Barrois, Ann. Soc. géol. Nord, 20, 1892, p. 99-102.

<sup>(5)</sup> Miss Elles, British Grapt. Palaeont. Soc., 10, 1913, p. 516.

<sup>(6)</sup> Von B. Bouček, Centralbl. f. Min., Abt. B, 1934, p. 477-494.

s'étendent de la zone 16 d'Angleterre à Cephalograptus acuminatus à la zone 19 à Monog. gregarius. Les zones 16 à 21 étant celles du Llandovery classique, notre faunule correspond alors à la partie inférieure et moyenne du Llandovery anglais ou Valentian. Remarquons qu'on trouve à Gabian les deux espèces, Monog. incommodus Tqt et Dimorphog. physophora Lapw. de la zone 18. Miss Elles attribue le niveau de la tranchée de Gabian à la zone à Monog. cyphus Lapw., tandis que celui de Sainte-Cécile serait un peu plus bas et appartiendrait à la zone 17 à Orthog. vesiculosus. Voilà donc la preuve paléontologique formelle de l'existence du sous-étage inférieur (Llandovery) du Gothlandien sur le versant méridional de la Montagne Noire.

Il se retrouve en d'autres endroits du même versant. A la Roquemaillère, au Petit Glauzy, dans le chemin du moulin de Tiberet (près Cabrières), j'ai découvert de nombreux exemplaires du genre Climacograptus que l'on sait cantonné partout dans ce sous-étage; leur détermination spécifique est à l'étude.

En résumé, la découverte de la faune graptolitique de la tranchée de Gabian et du mas de Sainte-Cécile démontre enfin l'existence, jusqu'à ce jour bien hypothétique, du Llandovery dans la Montagne Noire.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — Distribution des pucerons sur les hauts reliefs et les fonds des vallées pyrénéennes (région de l'Adour). Note de M. Joseph Bouger, présentée par M. Julien Costantin.

Les observations qui font l'objet de cette Note ont été faites dans des champs de l'ommes de terre, qui sont dispersés entre 500<sup>m</sup> et 1400<sup>m</sup> d'altitude, depuis les bas-fonds des vallées, jusque sur les contreforts de la chaîne. Ces champs sont situés dans les conditions les plus diverses d'exposition, de sol et d'altitude.

Quand on cultive des plantes d'une même variété de pommes de terre, provenant d'un même lot de semence, dans divers champs, situés sur une bande de terrain de même nature, sensiblement à la même altitude, on constate que dans certains de ces champs, la végétation de la pomme de terre est plus belle, plus régulière, et le rendement plus fort. Or nous avons remarqué que la belle végétation et les gros rendements obtenus dans les conditions précédentes se produisent toujours sur les crètes et les hauts reliefs exposés aux vents dominants. On sait que les l'ommes de terre sont

des plantes molles, aux tiges assez fragiles, et qu'elles demanderaient plutôt un habitat abrité. Elles parviennent donc à lutter efficacement contre des dangers qu'elles devraient redouter.

Par exemple, six pieds de la variété *Triumph* ont été cultivés en même temps : 1° dans le champ d'expérience du l'eyras, qui se trouve à 1400<sup>m</sup>, dans un quartier très *abrité*; 2° dans un champ placé à la même altitude (1400<sup>m</sup>) sur un terrain de même nature, mais situé sur le flanc opposé de la Vallée (en face du Peyras) et *très exposé aux vents dominants du Nord-Ouest*.

Les rendements obtenus ont été les suivants :

Premier champ (Peyras). — Les 6 pieds ont donné 72 tubercules, dont le poids total est 6kg, 300, ce qui représente un rendement moyen par pied de 12 tubercules et 1kg, 055.

Deuxième champ. — Les six pieds ont donné 162 tubercules dont le poids total est de ' $17^{kg}$ , 250; le nombre moyen par pied a été de 21 tubercules et le poids moyen  $2^{kg}$ , 875.

Les résultats numériques qui précèdent sont confirmés par des faits bien connus dans la région. Ainsi, pour la variété *Institut de Beauvais*, la culture faite avec la semence sélectionnée du commerce, en provenance de Bretagne, se maintient pendant 2 ou 3 ans, sur les hauts reliefs avec de très forts rendements, tandis que dans les vallées, ces rendements tombent de moitié dès la seconde année.

Autre exemple plus frappant : la variété Chardonne est la vieille pomme de terre du pays; elle est abandonnée dans la plaine et dans les fonds des vallées à cause de son faible rendement. Cependant, on la retrouve sur les hauts côteaux et crêtes de la zone montagneuse, où elle continue à donner des rendements énormes.

Tous ces faits s'expliquent facilement si l'on veut bien se rappeler le rôle des pucerons dans la culture des Pommes de terre. On sait quelle action néfaste exerce le vent sur les pucerons, qui manquent ou ne se propagent pas, dans les lieux hauts et abondent au contraire dans les lieux bas. On sait que ces insectes transportent le virus qu'ils pompent sur les plantes dégénérées, et qu'ils inoculent ensuite par piqure, sur les plantes saines; ils causent ainsi de graves maladies et diminuent les récoltes. Les Pommes de terre supportent donc mieux la rigueur du vent que les attaques des pucerons.

Dans la zone côtière de la Bretagne on a fait des remarques analogues : cette contrée est sous l'influence des grands courants aériens venus de

l'Atlantique; ils empêchent également les pucerons de se maintenir sur les plantes et de se propager. Il en résulte que les maladies de la dégénérescence font absolument défaut dans cette région. Un très grand commerce de tubercules sains de Pommes de terre devient ainsi possible dans toute la France.

Remarques au sujet de la Communication précédente de M. J. Bouget, par M. JULIEN COSTANTIN.

M. Dufrenoy, directeur de la station de Pathologie végétale de Pont-de-Maye (Gironde), est venu visiter en août 1935 nos champs d'expériences de la vallée de l'Adour. Il a initié M. Bouget à la reconnaissance des pucerons qui inoculent par leurs piqûres les virus à la Pomme de terre. Espérant que M. Dufrenoy donnerait une Note sur l'état sanitaire de nos plantes, M. Bouget pensait qu'il n'aurait que le rôle d'un simple collaborateur.

J'ai constaté qu'il avait fait des remarques importantes, qui sont bien dues à sa grande sagacité d'observateur, et c'est sur mes instances qu'il a rédigé la Note qu'on vient de lire.

Il manque à son exposé le nom du puceron qu'il a rencontré dans toutes ses explorations: ce n'est pas le Myzus persicæ, mais le Typhlocybu sp., qui est aussi un insecte transportant le virus de l'enroulement (1). Ce dernier nom m'a été donné par M. Dufrenoy (la détermination a été faite par M. Couturier) en me disant expressément: « aucun document n'est réservé ».

J'ajoute que M. Bouget a obtenu pour certains pieds des rendements qui ont atteint (pour des pieds sains à 1400<sup>m</sup> et sur les crêtes) jusqu'à 4 et 5<sup>kg</sup> au maximum avec un rendement moyen de 3<sup>kg</sup>,683. Il a trouvé des tubercules pesant près de 1<sup>kg</sup>, et ceux de 600 à 800<sup>g</sup> sont courants.

J'ajoute à l'exemple de la Bretagne, dont le climat marin amène la disparition des maladies de la dégénérescence, ceux de la Frise (en Hollande), du Nouveau-Brünswick et de l'Île du Prince-Edward (au Canada).

<sup>(1)</sup> L'observation de M. Bouget confirme la transmission de l'enroulement par le Typhlocyba sp. signalée par M. K. Smith en 1933.

PHYSIOLOGIE. — Parallélisme de l'action physiologique et morphologique de la cathode (du courant continu industriel sur la peau humaine). Note de STEFAN JELLINEK, présentée par M. Arsène d'Arsonval.

D'Arsonval a montré l'influence de l'état variable de l'électricité et de la polarité sur les effets biologiques. En poursuivant l'importance de ce problème, j'ai fait des recherches pour examiner, s'il existe des critères entre l'action physiologique et morphologique de la cathode sur la peau humaine. En effet, on peut constater qu'il existe un parallélisme entre ces deux effets du courant continu industriel.

Si l'on applique le bout d'un doigt de la main droite sur une plaque métallique (1°22) reliée avec le pôle positif d'un courant de 50 volts, et si l'on applique le bout d'un doigt de la main gauche sur une plaque métallique (1°22) reliée avec le pôle négatif, on sentira dans le bout du doigt du pôle positif une sensation également distribuée, diffuse de chaleur, tandis que le bout du doigt du pôle négatif ressentira une sensation de piqure, comme causée par des aiguilles:

la sensation de chaleur est répartie sur toute la surface d'attouchement (on pourrait parler d'un effet de plaque, Flächenwirkung);

tandis que la sensation de piqure peut être reconnue comme effet localisé ponctuel (Punktwirkung).

Si l'on fait le même essai non sur la peau vivante, mais sur la peau d'un cadavre, sur la cuisse, et si l'on fait passer le courant continu pendant 15-20 secondes (les électrodes étant pressées sur la peau), on trouve que les altérations morphologiques produites sur la peau sont absolument différentes sous la plaque qui était l'anode, et sous celle qui était la cathode:

sous l'anode, la peau dans toute son étendue (1° est colorée et comme imprégnée du métal de l'électrode : il y a une action de plaque, planimétrie (Flächenwirkung).

sous la cathode, la peau reste incolore et montre quelques petites ruptures d'épiderme : il y a une action ponctuelle (Punktwirkung).

La coloration de la peau sous l'anode (provenant de sels et précipitation électrochimique) dépend du métal employé : sous l'argent, la coloration est de couleur chevreuil-brune, sous le cuivre (laiton) verte, sous le plomb gris-blanche.

Les bulles et ruptures d'épiderme formées sous la cathode contiennent

un liquide aqueux; en employant du plomb, les sommets de bulles ou leurs petites ruptures contiennent des éclats de plomb purement métallique.

En employant trois pôles d'un réseau de courant continu, dont le pôle moyen est neutre, et en faisant la même expérience sur le cadavre avec ces trois plaques métalliques (1°11), on trouve que sous les deux plaques extérieures (+ et —) la peau est altérée de la manière indiquée tandis que sous la plaque du conducteur moyen (neutre) la peau est divisée en deux champs : une moitié, celle du côté + est presque inchangée (elle correspond à la cathode du conducteur neutre), l'autre moitié, celle du côté — est dans toute son étendue colorée et comme imprégnée (elle correspond à l'anode du conducteur neutre).

Si l'on emploie au lieu de trois électrodes seulement deux électrodes (+ et --) et si l'on met au milieu de ces deux électrodes une plaque métallique indépendante du système électrique (e.g. une monnaie) et si l'on fait passer le courant continu, on trouvera sous cette monnaie la même altération morphologique comme sous la plaque reliée avec la troisième électrode neutre.

(Cette dernière observation est d'une certaine importance dans l'électrothérapie d'aujourd'hui, spécialement dans la thérapie des ondes ultracourtes.)

Si l'on emploie le courant alternatif, les altérations morphologiques de la peau sous les deux électrodes sont identiques, mais tout à fait différentes de celles du courant continu.

Les expériences prouvent non seulement qu'il y a un parallélisme entre l'action physiologique et morphologique de la cathode sur la peau, mais en outre elles nous montrent aussi une nouvelle particularité de l'action de l'électricité sur le corps humain.

PHARMACODYNAMIE. — La spartéine, antagoniste de l'yohimbine sur l'hyperglycémie adrénalinique. Note (1) de M. René Hazard, présentée par M. Alexandre Desgrez.

La spartéine possède la propriété de rétablir partiellement, chez le chien, la vasoconstriction et l'hypertension adrénaliniques d'abord supprimées par l'yohimbine (2).

<sup>(1)</sup> Séance du 20 janvier 1936.

<sup>(2)</sup> R. HAZARD, Comptes rendus, 194, 1932, p. 486.

Celle-ci empêche en outre, comme Sten Hanson l'a montré ('), l'hyperglycémie adrénalinique en paralysant l'innervation sympathique du foie. La spartéine se montrera-t-elle ici encore l'antagoniste de l'yohimbine?

Dans les expériences rapportées ci-dessous, des lapins à jeun reçoivent par la voie sous-cutanée ost,007 de chlorhydrate d'yohimbine et 20 à 30 minutes après, omet, 1 par kilogramme de chlorhydrate d'adrénaline; cette dose qui produit normalement une forte hyperglycémie durant de 3 à 4 heures, n'exerce plus, en présence d'yohimbine, que des effets réduits sur la glycémie. On les suit pendant un temps plus ou moins long (une heure en moyenne) et, quand ils sont stabilisés, on fait une injection intraveineuse de os,01 et sous-cutanée de os,02 par kilogramme de sulfate de spartéine. On observe alors, comme le montrent les résultats obtenus au cours des six expériences concordantes (voir le tableau et la courbe) une montée généralement rapide de la courbe de glycémie qui reste élevée pendant 2 heures et davantage.

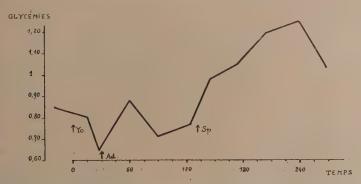
1	ι.	r	<b>t.</b> 1, 1,	ı,	II.	r	V.	١	
Temps en min.	Glycémie.	Temps en min.	Glycémie.	Temps en min.	Glycémie.	Temps en min.	Glycémie.	Temps en min.	Glycémie.
o	Yohimb.	0.4.	Yohimb.	0	Yohimb.	0	Yohimb.	0	** 1 1 1
15,	I,22	. 18.,		15	1,17	12	1,08	15	0,91
20 40	Adr. 1,22	39	Adr.	25 27	1,38 Adr.	30 32	1,04 Adr.	30	Adr.
58	1,22	60	1,15	55	1,98	48	· .	.60	1,09
65 99	Spart.	80 87	1,30 · Spart.	75 79	Spart.	73 $93$	1,30 1,06	123	1,16
108	i,69	97	1,17	110	1,95	100	Spart.	. 183	Spart.
130 165	1,88	130	1,19	130 155	1,67	140	1,29 1,65	250	1,45
201	2,12	190	1,63	315	1,69	7 180 240	1,45 1,30	290	1,14
						290 350 .:	1,25		

Une hyperglycémie de cette importance et de cette durée ne peut être rapportée, comme le montrent les expériences de contrôle, aux effets propres ni de l'yohimbine ni de la spartéine sur la glycémie ou l'hyperglycémie adrénalinique (2).

<sup>(1)</sup> STEN HANSON, C. R. Soc. de Biol., 101, 1929, 601 et 603.

<sup>(2)</sup> R. Hazard et R. Larde, C. R. Soc. de Biol., 112, 1933, p. 550.

On peut penser que la spartéine vient supprimer l'action inhibitrice que l'yohimbine exerçait sur les essets glycogénolytiques de l'adrénaline, et permet à ceux-ci de se manifester par de l'hyperglycémie.



Courbe de la glycémie d'un lapin soumis à l'action de l'yohimbine (Yo.), de l'adrénaline (Ad.) et de la sparteine (Sp.) dans les conditions précisées dans le texte. En ordonnées les chiffres du sucre sanguin (dosage du sucre par la méthode de Baudouin et Lewin); en abscisses les temps en minutes.

La spartéine exerce donc une action antagoniste de celle de l'yohimbine en ce qui concerne les effets de l'adrénaline non seulement sur les vaisseaux, mais encore sur la glycémie.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — La durée des greffes bréphoplastiques souscutanées de thyroïde chez le Rat. Note (1) de M. RAOUL-MICHEL MAY, présentée par M. Maurice Caullery.

Par définition, la greffe bréphoplastique est permanente, puisque nous l'avons décrite (1934) (²) comme « la transplantation fonctionnelle et durable de tissus d'embryons ou de nouveau-nés chez des animaux jeunes ou adultes ». Dans les cas que nous avons publiés concernant la greffe bréphoplastique intra-oculaire de thyroïde (1933) (³), nous avons conservé les Rats blancs six mois après la greffe, qui était suivie après quelques jours de l'ablation de la thyroïde autochtone.

<sup>(1)</sup> Séance du 23 décembre 1935.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 199, 1934, p. 807-809.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 194, 1933, p. 1525-1527; Arch. Biol., 44, 1933, p. 149-178.

Dans les cas concernant la transplantation bréphoplastique sous-cutanée de ce même organe (1934, 1935) (¹), nous avons publié les résultats physiologiques et histologiques chez des Rats conservés plus de sept mois après la greffe.

On s'accorde à fixer la durée de vie du Rat blanc de un an et demi à deux ans dans les conditions ordinaires d'élevage au laboratoire. Six et sept mois constituent donc une partie de leur vie qui est suffisamment longue pour que l'on puisse dire d'une greffe qui persiste et fonctionne pendant ce laps de temps qu'elle est « durable ».



Fig. 1



Fig. 2.

Fig. 7. — Greffon bréphoplastique dans le pavillon de l'oreille d'un Rat, 262 jours après son implantation. A remarquer la peau dorsale, le cartilage et la peau ventraux, le lobe de thyroïde bien développé et vascularisé, avec du tissu parathyroïdien à son centre. × 18.

Fig. 2. — Greffon bréphoplastique dans le pavillon de l'oreille d'un Rat, 471 jours après son implantation. A remarquer la peau dorsale, le cartilage et la peau ventraux, le lobe de thyroïde bien développé et vascularisé, avec un petit kyste colloïde végétant, sans signes de malignité, à son centre. × 18.

Il était pourtant intéressant de conserver encore plus longtemps ces animaux, pour deux raisons. Tout d'abord, pour constater si, passé la première moitié de la vie, des phénomènes d'atrophie et de dégénérescence n'ont pas lieu dans des organes provenant d'autres individus de la même espèce. Et deuxièmement, si, au contraire, ces organes implantés ne sont pas le siège d'une multiplication anormale de leurs éléments, aboutissant à la formation de tumeurs bénignes ou malignes.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 199, 1934, p. 807-809; Presse Médicale, 43, 1935, p. 1851-1854 et Arch. d'Anat. d'Histol. et d'Embryol., 21 (sous presse).

Nous avons donc conservé un certain nombre de Rats éthyroïdés, portant dans le pavillon d'une oreille un greffon de thyroïde provenant d'un Raton nouveau-né, implanté lorsqu'ils étaient âgés de 4 à 7 semaines. Nous avons conservé, avec ces porte-greffes, des Rats de mêmes sexe et âge, soit simplement éthyroïdés, soit témoins non opérés, en tout 6 porte-greffes éthyroïdés, 3 éthyroïdés, 2 témoins non opérés.

Nous avons autopsié deux porte-greffes éthyroïdés, 262 jours après l'implantation sous-cutanée, à 290 jours d'âge (près de 10 mois), moment auquel la croissance n'a plus lieu. Ces deux greffons sont particulièrement bien développés. Nous donnons la photographie de l'un d'eux dans la figure 1. On y constate l'aspect normal du tissu thyroïdien, avec de belles vésicules contenant de la colloïde et une abondante vascularisation. La pleine maturité n'a pas influencé la structure ni la fonction du tissu greffé très jeune. Celui-ci s'est ainsi complètement adapté à son nouveau milieu.

Les quatre autres Rats ont été conservés 471 jours après la gresse. Ils étaient alors âgés de 499 jours (près de 17 mois), et montraient des signes de sénilité, ainsi que les témoins non opérés et les éthyroïdés. Leur poil n'était plus lisse et brillant comme chez les Rats jeunes, et ils étaient tous très somnolents. Nous avons décidé de les sacrisser avant que la mort ne survienne naturellement.

L'étude histologique des gressons montre ici encore qu'ils ont conservé leur aspect normal. Les tissus thyroïdien et parathyroïdien, bien vascularisés ne sont ni atrophiques, ni dégénérés.

Dans un seul cas nous avons constaté, au centre du greffon, un petit kyste colloïde végétant (cysto-adénome végétant). Nous en donnons une photographie dans la figure 2. Il n'a aucune apparence de malignité. Ce cas est le seul où nous ayons observé un processus pathologique. Les trois autres greffons ont un aspect parfaitement normal.

Il nous semble donc que nous pouvons conclure, de ces expériences de longue durée, qu'un greffon bréphoplastique de thyroïde et de parathyroïde s'adapte parfaitement, de façon durable, dans son nouveau milieu. Un tel implant sous-cutané remplace le tissu autochtone semblable qui est extirpé, ainsi que nous l'avons décrit par ailleurs. Mais, de plus, il ne montre aucun processus de dégénérescence ou d'atrophie après que la croissance a cessé, et ne semble pas prédisposé à des processus néoplasiques à l'àge mûr et à la vieillesse.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Le stéréotropisme des Pagures. Note de M. ÉTIENNE RABAUD, présentée par M. Paul Marchal.

Les recherches expérimentales relatives aux habitudes des Pagures ont surtout porté sur les relations de ces crustacés avec les actinies. Et si, à cet égard, tout n'est pas dit, du moins possédons-nous des données bien établies. En revanche, pour ce qui concerne le déterminisme de l'habitat dans une coquille, nos connaissances sont extrêmement limitées; elles ne vont guère au delà de la constatation des faits. La plupart des auteurs les interprètent en invoquant un besoin de défense; cette hypothèse supposée démontrée, ils admettent une relation de cause à effet entre l'habitat et les dispositions morphologiques, rendant le premier responsable des secondes (décalcification des téguments, migration des organes thoraciques, asymétrie de l'abdomen, asymétrie et réduction des pléopodes, etc.).

Cette interprétation soulève bien des difficultés, et le problème demandait à être repris d'un autre biais. I ne hypothèse se présente à l'esprit : l'installation dans une coquille ne résulterait-elle pas d'un stéréotropisme, tel que je l'ai défini naguère ? Très sensibles aux excitations du dehors, notamment aux excitations tactiles et analogues, les Pagures ne s'immobiliseraient-ils pas là même où ces excitations ne les atteignent plus ?

L'hypothèse a l'avantage d'ouvrir le champ à la recherche, sans sortir du domaine des faits expérimentaux. Mes premiers essais ont donné, indépendamment d'indications diverses, un résultat très suggestif. J'extrais de leur coquille, sans les endommager, Pagurus arrosor et Eupagurus prideauxii, puis je les immerge dans un bac d'eau courante sur un lit de sable. Tous les P. arrosor demeurent à la surface du sable et s'installent dans les angles du bac, appliquant leur abdomen contre les parois de verre. En elle-même, la réaction est fort significative. Celle des E. prideauxii l'est plus encore : au bout d'un temps, variant avec les individus, tous s'enfouissent dans le sable et y demeurent durant toute la journée. L'enfouissement s'effectue par pression lente et continue de l'abdomen; les pattes n'y prennent aucune part. Finalement l'abdomen disparaît, puis le céphalothorax et, souvent, seuls apparaissent les yeux et les antennes. Immobiles durant le jour, les Pagures se dégagent le soir et circulent; je les retrouve enfouis le lendemain matin, à une place différente de celle qu'ils occupaient la veille. Une douzaine d'individus placés dans ces conditions ont procédé de la même manière.

En dépit de l'apparence, le comportement des deux espèces de l'agures est essentiellement comparable; dans les deux cas, il manifeste un évident stéréotropisme. L'établissement dans les angles suffisait à l'indiquer, l'enfouissement le caractérise clairement. A coup sûr, il traduit une réaction des terminaisons périphériques aux excitations du dehors.

De ces résultats découle une conséquence immédiate : l'enfouissement prolongé d'*Eupagurus prideauxii* élimine l'interprétation courante relative au rôle des pléopodes : par leur agitation constante, ils contribueraient à renouveler l'eau incluse dans la coquille. Or, il est certain que les appendices abdominaux entièrement enfouis dans le sable ne s'agitent pas.

Le stéréotropisme lui-même pose deux questions :

- a. Cette sensibilité périphérique dépend-elle ou non du mode de chitinisation des téguments et de leur décalcification? On ne peut répondre que par voie indirecte. Il convient de remarquer que de nombreux Mollusques gastéropodes ne secrètent pas de calcaire ou n'en secrètent que fort peu; ils vivent cependant à nu et ne suppléent pas à leur sécrétion déficiente en s'enfermant dans une cavité d'emprunt. La décalcification résulte, sans conteste, de leur métabolisme, et non de leur habitat. D'ailleurs, une indication de même sens ressort des expériences de Bachrach et Lefèvre (1928) sur les Diatomées, qui cessent de produire leur caparace siliceuse dans certaines conditions.
- b. N'objectera-t-on pas que les Pagures extraits de leur coquille se trouvent dans une situation exceptionnelle, suffisante pour expliquer l'enfouissement? L'objection n'est pas recevable. Remarquons, en effet, que le Pagure qui, au terme de sa vie larvaire, s'installe dans une coquille, vient de subir des changements importants. Il menait, jusque-là, une vie pélagique, en contact immédiat avec le milieu extérieur; le voilà maintenant qui tombe sur le fond. Cette modification du comportement traduit des modifications profondes, et l'on ne saurait s'étonner que les excitations du dehors produisent, sur cet animal transformé, des réactions toutes différentes. En retirant le Pagure de sa coquille, nous le replaçons, en somme, et toutes choses égales, dans des conditions analogues à celles où il se trouve dès la fin de sa vie larvaire.

Ainsi prend corps l'hypothèse de travail d'où je suis parti. Ces premiers résultats ne sont, évidemment, qu'un point de départ. Si le stéréotropisme fournit une indication fort utile, encore faut-il rechercher les interférences qui entraînent les Pagures en liberté vers une coquille et non vers le sable.

Diverses constatations expérimentales relatives au comportement des Pagures, dans la coquille ou en dehors d'elle, conduiront peut-être à pénétrer plus avant dans la solution du problème.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur la présence d'amy gdonitrile glucoside dans le genre Cotoneaster et les feuilles de Cydonia vulgaris Pers.. Note de M. VICTOR PLOUVIBR, présentée par M. Gabriel Bertrand.

En 1906, L. Guignard a signalé la présence d'acide cyanhydrique dans un certain nombre de *Cotoneaster* (†), et M. H. Hérissey a extrait un hétéroside cyanogénétique, le prulaurasoside du *Cotoneaster microphylla* Wall (2).

Nous avons repris l'étude du genre *Cotoneaster* en y appliquant la méthode décrite précédemment (3). Des essais biochimiques avec dosages d'acide cyanhydrique et des épuisements à l'éther nous ont permis de conclure à la présence d'amygdonitrileglucoside dans toutes les espèces examinées.

Nous avons obtenu le rapport glucose/HCN et l'indice correspondant à l'amygdonitrileglucoside dans les espèces énumérées ci-dessous. Dans quelques cas, notamment sur des essais effectués à la fin de l'été, un rapport glucose/HCN, supérieur à 6,6, nous a indiqué la coexistence d'autres hétérosides, cyanogénétiques ou autres.

C. acuminata Lindl. (rameaux, feuilles); C. acutifolia Turcz. (feuilles); C. affinis Lindl. (rameaux, écorces, feuilles, fruits); C. bacillaris Wall. (rameaux, feuilles); C. congesta Baker (rameaux avec feuilles, fruits); C. Dielsiana Pritz. (rameaux avec feuilles); C. divaricata Rehd. et Wils. (rameaux avec feuilles); C. Francheti D. Bois (rameaux avec feuilles); C. hebephylla Diels. (rameaux avec feuilles); C. Henryana Rehd et Wils. (feuilles); C. horizontalis Done. (rameaux, feuilles, fruits), C. Lindleyi Stend. (= C. arborescens Zabel, rameaux, feuilles); C. melanocarpa Lodd. (rameaux avec feuilles); C. microphylla Wall. (rameaux avec feuilles, fruits); C. multiflora Bunge (feuilles); C. nigra Wahlb. (rameaux, feuilles); C. pannosa Franch. (rameaux, fruits); C. præcox Hort. (rameaux

<sup>(1)</sup> Guignard, Comptes rendus, 143, 1906, p. 451.

<sup>(2)</sup> Herissey, Journ. Pharm. et Chim., 24, 1906, p. 537.

<sup>(3)</sup> PLOUVIER, Comptes rendus, 200, 1935, p. 2120.

avec feuilles); C. racemislora C. Koch. (rameaux, feuilles); C. rotundisolia Wall. (rameaux avec feuilles); C. salicisolia Franch. var. sloccosa (rameaux, feuilles, fruits); C. thymæsolia Baker (rameaux avec feuilles); C. Zabeli Schneid. (rameaux avec feuilles).

La quantité d'acide cyanhydrique trouvée dans C. bullata D. Bois (rameaux avec feuilles) et C. Simonsii Baker (rameaux) était trop faible pour nous permettre de conclure.

La méthode d'extraction à l'éther, déjà utilisée par Finnemore et Cox pour extraire l'amygdonitrileglucoside de l'Eremophila maculata et le sambunigroside de l'Acacia glaucescens et A. Cheelii (¹), nous a permis d'extraire l'amygdonitrileglucoside à l'état cristallisé de toutes les espèces sur lesquelles nous avons tenté cette extraction, à savoir :

C. affinis (rameaux, fruits); C. bacillaris (rameaux, feuilles); C. pannosa (fruits tombants); C. acuminata, congesta, Dielsiana, divaricata, horizontalis, Lindleyi, microphylla, nigra, racemiflora, salicifolia, Zabelli (rameaux avec feuilles). L'amygdonitrileglucoside obtenu a été identifié par son pouvoir rotatoire, son indice de réduction enzymolytique et l'étude polarimétrique de son isomérisation en prulaurasoside en milieu légèrement alcalin.

La présence d'amygdaloside dans les Cotoneaster est probable, mais nous n'avons pu extraire cet hétéroside à l'état pur. Dans le C. affinis (rameaux, feuilles, fruits); C. bacillaris (rameaux, feuilles); C. congesta (rameaux avec feuilles); C. horizontalis (rameaux), des essais biochimiques effectués sur le matériel préalablement épuisé par l'éther ont donné un rapport glucose/HCN et un indice correspondant à l'amygdaloside.

M. H. Hérissey avait extrait le prulaurasoside du C. microphylla; nous pensons que cet hétéroside résulte de l'isomérisation totale de l'amygdonitrileglucoside, sous l'influence du CO<sup>3</sup> Ca, au cours de l'extraction (<sup>2</sup>).

De même, M<sup>ne</sup> A.-M. Collot (3) a pu retirer l'amygdonitrileglucoside des feuilles de *Prunus laurocerasus* L. dans lesquelles M. H. Hérissey avait trouvé le prulaurasoside en 1906 (4).

Nous avons remarqué la présence d'une petite quantité de prulaura-

<sup>(1)</sup> FINNEMOORE et Cox, J. Proc. R. Soc. N.-S. Wales, 62, 1930, p. 369; 63, 1930, p. 172.

<sup>(2)</sup> PLOUVIER, Comptes rendus, 200, 1935, p. 1985.

<sup>(3)</sup> Collot, Volume Tricentenaire du Muséum, 1935.

<sup>(4)</sup> Herissey, Comptes rendus, 141, 1905, p. 959.

soside, à côté de l'amygdonitrileglucoside obtenu, dans quelques-unes de nos extractions, notamment dans le cas des feuilles du Cotoneaster salicifolia et du Prunus laurocerasus. Malgré les précautions prises, il y a, en effet, une isomérisation partielle de l'amygdonitrileglucoside due à la stabilisation par l'alcool bouillant et à l'évaporation des colatures. Nous pensons néanmoins que le prulaurasoside ne préexiste pas dans les plantes.

En 1910, un essai biochimique effectué par Bourquelot et Fichtenholz(') sur les feuilles de *Cydonia vulgaris* Pers. avait donné l'indice du prulaurasoside et avait fait conclure à la présence probable de cet hétéroside. Nous avons pu [extraire des feuilles de *C. vulgaris* l'amygdonitrileglucoside cristallisé.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur la transformation du glycogène en acide lactique dans des extraits musculaires de chiens normaux et diabétiques. Note de MM. Théophile Cann et Jacques Houget, présentée par M. Richard Fosse.

On admet très généralement que le trouble fondamental du diabète consiste en l'impossibilité pour l'organisme, et spécialement pour le tissu musculaire, d'effectuer la dégradation des hydrates de carbone. Celle-ci, d'après tous les auteurs, se réalise dans le muscle normal en plusieurs étapes dont une des premières et la plus caractéristique est la transformation du glycogène en acide lactique. Si la conception actuelle du diabète est exacte, ce phénomène de glycolyse doit être aboli chez l'animal diabétique. L'étude des solutions fermentaires, préparées à partir du muscle, est le procédé de choix pour vérifier la disparition ou non de cette propriété. Ceci n'a été que rarement tenté et les conclusions des divers auteurs sont loin d'être concordantes. C'est pourquoi nous avons préparé des extraits fermentaires à partir de muscles de chiens rendus diabétiques par pancréatectomie totale, effectuée en deux temps. Pour que les résultats obtenus s'interprètent valablement nous avons préparé, par une technique identique, des extraits de muscles de chiens normaux. Sur les deux types d'extraits nous avons suivi avec des méthodes aussi spécifiques que possible les variations concomitantes des différents composés intéressant la glycolyse: glycogène, acide lactique, esters phosphoriques. Nous don-

<sup>(1)</sup> BOURQUELOT et FICHTENHOLZ, Journ. Pharm. Chim., 2, 1910, p. 97.

nerons aujourd'hui les résultats concernant le glycogène et l'acide lactique (1).

Préparation des extraits. — 400<sup>s</sup> de muscles, prélevés rapidement sur le chien sont immergés dans 400<sup>cm³</sup> d'eau distillée glacée. Après 5 minutes le muscle est broyé à la machine, la pulpe obtenue est remise en suspension dans le liquide toujours glacé, rapidement centrifugée et filtrée sur coton de verre. La solution, dont la température ne dépasse pas 5 à 6°, contient en milligrammes pour 100<sup>cm³</sup>:

	Muscle normal.	Muscle diabétique.		
Glycogène	150 à 190	98 à 1	86	
Acide lactique	30 à 50	26 à	71	
Phosphates inorganiques (en P)	13 à 18	15 à	25	
Acide créatine-phosphorique (en P)	-8 à 10	5 à	8,4	
Acide adénylpyrophosphorique (en P)	12 à 13	1,3 à	8,7	

A ces deux types de solutions fermentaires nous ajoutons pour 100<sup>cm3</sup> 100<sup>m5</sup> de glycogène et, pour que le pH n'évolue pas trop rapidement au cours de la glycolyse, 2<sup>cm3</sup>, 25 d'une solution tampon de phosphates (PO<sup>6</sup>NaH<sup>2</sup> + NaOH) de pH 8, 14 (15<sup>m8</sup>, 4 de P par centimètre cube). La solution est placée au thermostat à 37°, on effectue sur des prises aliquotes les différents dosages au bout de 5, 15, 30, 60 et 120 minutes. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau de la page suivante.

Nous voyons que l'extrait fermentaire de muscle normal tel que nous le préparons est extrêmement actif: en deux heures, dans 100 cm² d'extrait, 98 à 12 fm² de glycogène sont transformés. Mais la vitesse de la glycolyse n'est pas régulière, elle est très grande dans les 5 premières minutes et elle tombe ensuite à des valeurs 3 à 5 fois plus faibles. Il est exceptionnel que le glycogène disparu apparaisse quantitativement sous forme d'acide lactique, en général, au bout de deux heures d'incubation, nous ne retrouvons sous cette forme que 60 à 65 pour 100 du glycogène disparu. Nous avons recherché au cours de la glycolyse l'aldéhyde acétique, le méthylglyoxal et l'acide pyruvique: il n'y en a jamais que des traçes.

L'extrait de muscle diabétique est capable d'effectuer la gycolyse ainsi que le faisait prévoir sa teneur initiale en acide lactique. Mais l'intensité de

<sup>(1)</sup> Le glycogène a été dosé après hydrolyse chlorhydrique de l'extrait par la méthode de Fontès et Thivolle; les valeurs que nous indiquons représentent donc la somme glycogène —glucose + éventuellement ester de llarden et Young: l'acide lactique est déterminé par la méthode de von Fürth et Charnass modifiée par les auteurs.

la transformation est plus faible que dans l'extrait normal; la baisse rapide et continue de la glycolyse au cours des deux heures d'incubation montre qu'un composé ou qu'un ensemble de composés nécessaires s'épuisent plus vite que dans l'extrait normal. Ici encore le glycogène disparu n'apparaît pas intégralement sous forme d'acide lactique, on n'en retrouve que 66, 63, 47 et 26 pour 100. Il ne se produit que des traces d'acide pyruvique, de méthylglyoxal et d'aldéhyde acétique.

Nous nous croyons donc autorisés à dire que le muscle diabétique est capable d'effectuer la dégradation du glycogène en acide lactique tout comme le muscle normal, mais avec une vitesse de 30 à 40 pour 100 plus faible.

Variations en milligrammes pour 100cm3.

l'emps (minutes)	0-5'.	5–15'. :	15-30'.	30-60'.	60-120'.	0-120'.	
		Glycog	ène nori	nal.			
Nos 8	24	9	13	. 28	48	122	
9	20	12	. 10	29	53	124	
12	12	1	18-	18.	49		
		Glycogèn	e diabėi	tique.			
7	8,5	21	21	. 18	3 27	95	
10	17	11	. 0	2 (1)	- 9	17	
11	28	5, 4	-5	14 1	36	. 87	
13	. 5	. 19	. 17	. 31	. 11	. 83	
		Acide lac	tique no	rmal.			
8	24	4.	13	17.11	26	78	
9	- 18	. :3 .	0.	. 29	26	76	
12	32	5	17	16	63	,100	
	A	lcide lacti	que dia	bétique.			
7	210	6.	-23	50	-8	. 63	
10		4	<del>-,</del> 1	. 0	- I'	4	
11	13	I	X7	8.	. 2	41	
13	7	9			. 66	52	

<sup>(4)</sup> Dans certaines expériences des quantités parfois importantes d'acide lactique se dissimulent; il nous a été impossible de déterminer la nature du composé transitoirement formé.

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — La bulbocapnine, type d'un nouveau groupe de médicaments. Note de M. RAYMOND-HAMET, communiquée par M. Antonin Gosset.

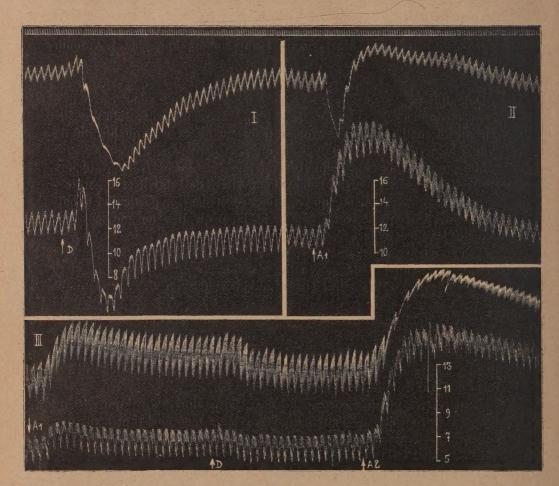
Dale, qui a découvert les propriétés sympathicolytiques de l'ergotoxine, ayant reconnu à celle-ci le pouvoir de transformer en hypotension l'hypertension adrénalinique, nous avons cru devoir réserver le qualificatif de sympathicolytiques vrais aux poisons qui possèdent ce pouvoir.

Mais, après avoir montré que la paralysie des vasoconstricteurs rénaux adrénalino-sensibles constitue un exellent critère de l'activité sympathicolytique, nous avons constaté que certaines substances, en particulier la bulbocapnine, provoquent cette paralysie bien qu'elles ne puissent pas inverser les effets hypertenseurs de l'adrénaline.

Tenant pour acquis, d'une part que l'adrénaline aux doses liminaires excite les vasodilatateurs adrénalino-sensibles, d'où hypotension, alors qu'aux doses supraliminaires elle stimule à la fois les vasodilatateurs et les vasoconstricteurs adrénalino-sensibles, d'où hypertension, l'action de ceux-ci l'emportant sur celle de ceux-là, d'autre part que les sympathicolytiques vrais paralysent les vasoconstricteurs adrénalino-sensibles sans toucher aux vasodilatateurs adrénalino-sensibles, nous avons pensé que les substances du groupe de la bulbocapnine devaient atteindre à la fois ceux-ci et ceux-là.

Le dérivé éthylaminé correspondant à l'adrénaline, dérivé qui possède toutes les propriétés de l'adrénaline mais agit plus énergiquement que celle-ci sur les vasodilatateurs adrénalino-sensibles, nous a permis de vérifier l'exactitude de cette hypothèse.

Alors, en effet, que l'action hypotensive des doses liminaires de dioxyphényléthylaminoéthanol est renforcée par les sympathicolytiques vrais, elle est très fortement diminuée, par la bulbocapnine. Comme le montre le tracé ci-après, la bulbocapnine, à la dose nécessaire pour abolir subtotalement l'hypertension produite par une dose moyenne d'adrénaline, a également supprimé presque complètement l'hypotension provoquée par une dose liminaire de dioxyphényléthylaminoéthanol. En effet, d'une part l'injection de oms,005 d'adrénaline qui avant l'administration de bulbocapnine avait fait monter la pression carotidienne de 119 à 209mm de Hg, ne l'éleva plus que de 71 à 84mm après celle-ci; d'autre part, l'injection de oms,025 de



Expérience du 27 novembre 1935. — Chienne de 12kg, anesthésiée par le chloralose (12cg par kg.), bivagotomisée au cou et soumise à la respiration artificielle. 1 ligne: temps en secondes. 2 et 4 lignes: variations du volume du rein enregistrées par l'oncographe d'Hallion et Comte par nous modifié. 3 et 5 lignes: modifications de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. On a injecté dans la saphène, en D, omg, o25 de dioxyphényléthylaminoéthanol hydrochlorique, en A 1, omg, o05 d'adrénaline, en A 2, omg, to d'adrénaline. Entre la fin du tracé II et le début du tracé III, on a administré à l'animal, en 5 injections intraveineuses successives, 600mg de chlorhydrate de bulbocapnine pure de Merck. Tracé réduit de 30 pour 103.

dioxyphényléthylaminoéthanol qui, avant qu'on ait fait agir la bulbocapnine, avait fait descendre la pression artérielle de 134 à  $67^{mm}$  ne l'abaissa plus que 76 à  $70^{mm}$  après celle-ci. Ajoutons que, chez l'animal ainsi soumis à l'action de la bulbocapnine, l'injection d'une dose beaucoup plus forte d'adrénaline ( $0^{mg}$ , 10) provoqua une assez forte hypertension haussant la pression carotidienne de 72 à 164<sup>mm</sup> de Hg, mais ne fut suivie que d'une dilatation passive du volume du rein.

Bien qu'il soit vraisemblable qu'entre les poisons qui s'attaquent presque exclusivement aux vasoconstricteurs adrénalino-sensibles et ceux qui ne les atteignent pas beaucoup plus que les vasodilatateurs adrénalino-sensibles, on doive trouver des intermédiaires, nous croyons nécessaire de séparer nettement ces deux groupes de poisons dont les effets sont si différents. Ajoutons que, si l'on pouvait prouver que les vasodilatateurs adrénalino-sensibles sont de nature sympathique, la bulbocapnine devrait être considérée comme un sympathicolytique plus parfait que ceux qui inversent les effets hypertenseurs de l'adrénaline.

A 16<sup>h</sup> l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17<sup>h</sup>.

E. P.

### ERRATA.

(Séance du 23 décembre 1935.)

Note de M. Paul Delens, Sur certaines déformations des surfaces :

Page 1316, ligne 15, au lieu de  $c/\omega$ , lire  $C/\omega$ ; ligne 16, au lieu de  $\omega^{2\alpha}$ , lire  $\omega^{\beta}$ .

(Séance du 6 janvier 1936.)

Note de M. John Ellsworth, Observations photométriques et colorimétriques de Nova Herculis 1934 :

Page 28, ligne 9, au lieu de vibrations, lire variations.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1935 (suite et fin).

Les reliques de Lavoisier, par MAURICE D'OCAGNE. Extrait du Correspondant du 15 octobre 1935. Paris, les Éditions du Correspondant; 1 fasc. 24cm.

Service du Nivellement général de la France. Célébration du cinquantenaire du Service et inauguration de ses nouveaux bâtiments, le 27 juin 1934, par Jean Vignal. Paris, Imprimerie Sofcar, s. d.; i vol. 27<sup>cm</sup>.

Larousse de l'Industrie et des Arts et Métiers, publié sous la direction de M. L. Guillet avec la collaboration de M. de Toro. Paris, Librairie Larousse, 1935; 1 vol. 27cm.

Annuaire pour l'an 1936, publié par le Burbau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars, 1936; 1 vol. 19<sup>cm</sup>.

Recherches sur l'électrolyse de quelques chlorures dissous dans l'alcool méthylique, par Edm. Guillermet. Thèses. Paris, Librairie catholique Emmanuel Vitte, 1935; 1 vol. 24°m, 5.

Alpinistes d'autrefois. Le major Roger et son baromètre, par Claire-Éliane Engel.
Paris, Victor Attinger, 1935; i vol. 19<sup>cm</sup>.

Le « drame » planétaire. Bréviaire de Cosmographie. Nouveauté scientifique, par PIERRE PARENT. Perpignan, édition privée, 1935; i vol. 29cm.

Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht, par Albert Ier prince souverain de Monaco. Fasc. XCI: Cestodes parasites provenant des campagnes scientifiques du Prince Albert Ier de Monaco, par Jules Guiart. Imprimerie de Monaco, 1935; 1 vol. 36cm.